

**Cyclodehalogenierungsreaktionen
von
Bisdihalogencarbenaddukten terminaler Diene**

**Zur Existenz
von
Dicyclopropa[*a,c*]naphthalin**

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades
der Abteilung für Chemie
der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von

HARTMUT WÜSTER

aus Remscheid

Bochum 1987





Digitized by the Internet Archive
in 2026

**Cyclodehalogenierungsreaktionen
von
Bisdihalogen-carbenaddukten terminaler Diene**

**Zur Existenz
von
Dicyclopropa[*a,c*]naphthalin**

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades
der Abteilung für Chemie
der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von

HARTMUT WÜSTER

aus Remscheid

Bochum 1987

Berichterstatter: Prof. Dr. U. H. Brinker

Mitberichterstatter: Prof. Dr. W. R. Roth

Tag der mündlichen Prüfung: 17.12.1987

Der experimentelle Teil der vorliegenden Arbeit wurde in der Zeit von März 1984 bis Dezember 1986 unter der Leitung von

Herrn Prof. Dr. U.H. Brinker

am Lehrstuhl für Organische Chemie II der Ruhr-Universität Bochum ausgeführt.

Herrn Prof. Dr. U.H. Brinker danke ich herzlich für die immer gewährte Unterstützung und wissenschaftliche Anleitung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. W. Kirmse bin ich für die fördernde Unterstützung zu Dank verpflichtet.

Inhaltsverzeichnis

Teil A: Cyclodehalogenierungsreaktionen von Bisdihalogen-carbenaddukten terminaler Diene

1.	Einleitung	3
2.	Problemstellung	8
3.	Synthese von <i>d,l</i> - und <i>meso</i> -1,2-Bis(2,2-dibromcyclopropyl)benzol und deren Umsetzung mit Methyllithium	10
3.1	Ausgangsbasis der Untersuchungen	10
3.2	Synthese und Zuordnung von <i>d,l</i> - und <i>meso</i> -1,2-Bis(2,2-dibromcyclopropyl)benzol (25a) und (25b)	11
3.3	Umsetzung von <i>d,l</i> - und <i>meso</i> -1,2-Bis(2,2-dibromcyclopropyl)benzol (25a) und (25b) mit Methyllithium	12
3.4	Diskussion der Ergebnisse	15
4.	Synthese von <i>d,l</i> - und <i>meso</i> -1,2-Bis(2,2-dichlorcyclopropyl)benzol und deren Umsetzung mit Alkylolithium	19
4.1	Ausgangsbasis der Untersuchungen	19
4.2	Synthese und Zuordnung von <i>d,l</i> - und <i>meso</i> -1,2-Bis(2,2-dichlorcyclopropyl)benzol (31a) und (31b)	19
4.3	Umsetzung von <i>d,l</i> - und <i>meso</i> -1,2-Bis(2,2-dichlorcyclopropyl)benzol (31a) und (31b) mit Alkylolithiumverbindungen	20
5.	Synthese und Reaktionen des 1-(2,2-Dibromcyclopropyl)-2-(2,2-dichlorcyclopropyl)benzol Isomerengemischs (32) mit Methyllithium	21
5.1	Ausgangsbasis der Untersuchungen	21
5.2	Synthese von 1-(2,2-Dibromcyclopropyl)-2-(2,2-dichlorcyclopropyl)benzol (32)	21
5.3	Umsetzung von 1-(2,2-Dibromcyclopropyl)-2-(2,2-dichlorcyclopropyl)benzol (32) mit Methyllithium	22
5.4	Diskussion der Ergebnisse	23
6.	Synthese und Reaktionen von 1-(2,2-Dibromcyclopropyl)-2-(2-bromcyclopropyl)benzol (33) mit Methyllithium	25
6.1	Ausgangsbasis der Untersuchungen	25
6.2	Synthese von 1-(2,2-Dibromcyclopropyl)-2-(2-bromcyclopropyl)benzol (33)	27
6.3	Umsetzung von 1-(2,2-Dibromcyclopropyl)-2-(2-bromcyclopropyl)benzol (33) mit Methyllithium	28
6.4	Diskussion der Ergebnisse	28
7.	Synthese und Reaktionen von 1,2-Bis(2,2-dibromcyclopropyl)cyclohex-1-en (34) mit Methyllithium	29
7.1	Ausgangsbasis der Untersuchungen	29
7.2	Synthese von 1,2-Bis(2,2-dibromcyclopropyl)cyclohex-1-en (34)	31
7.3	Umsetzung von 1,2-Bis(2,2-dibromcyclopropyl)cyclohex-1-en (34) mit Methyllithium	31
7.4	Diskussion der Ergebnisse	33

8.	Synthese und Reaktionen von cis-1,2-Bis(2,2-dibromcyclopropyl)cyclobutan (37) mit Methyllithium	34
8.1	Ausgangsbasis der Untersuchungen	34
8.2	Synthese und Reaktionen von cis-1,2-Bis(2,2-dibromcyclopropyl)cyclobutan (37) mit Methyllithium	35
9.	Reaktion von 1,2-Bis(2,2-dibromcyclopropyl)ethan (36) mit Methyllithium	36
9.1	Ausgangsbasis der Untersuchungen	36
9.2	Reaktion von 1,2-Bis(2,2-dibromcyclopropyl)ethan (36) mit Methyllithium	37
10.	Reaktion von 1,3-Bis(2,2-dibromcyclopropyl)propan (98) mit Methyllithium	38
10.1	Ausgangsbasis der Untersuchungen	38
10.2	Reaktion von 1,3-Bis(2,2-dibromcyclopropyl)propan (98) mit Methyllithium	38
10.3	Diskussion der Ergebnisse	40
11.	Abschließende Diskussion	42

Teil B: Zur Existenz von Dicyclopropa[a,c]naphthalin

1.	Einleitung	45
2.	Problemstellung	57
3.	Erzeugungs- und Abfangversuche von Dicyclopropa[a,c]naphthalin	58
3.1	Ausgangsbasis der Untersuchungen	58
3.2	Umsetzung von <i>r</i> -1, <i>t</i> -2-Dibrom-5,6-benzotricyclo[5.1.0.0 ^{2,4}]oct-5-en (30) mit Kalium- <i>tert</i> .-Butylalkoholat	58
3.3	Versuche, die Reaktion NMR-spektroskopisch zu verfolgen	59
3.4	Abfangversuch von Dicyclopropa[a,c]naphthalin	59
3.4.1	Ausgangsbasis der Untersuchungen	59
3.4.2	Umsetzung von Benzocyclopropen mit Diphenylisobenzofuran	60
3.4.3	Erzeugungs- und Abfangversuche von Dicyclopropa[a,c]naphthalin in Gegenwart von Diphenylisobenzofuran	62
3.5	Diskussion der Ergebnisse	66
4.	Schlußbetrachtung	69

Teil C: Zusammenfassung 77

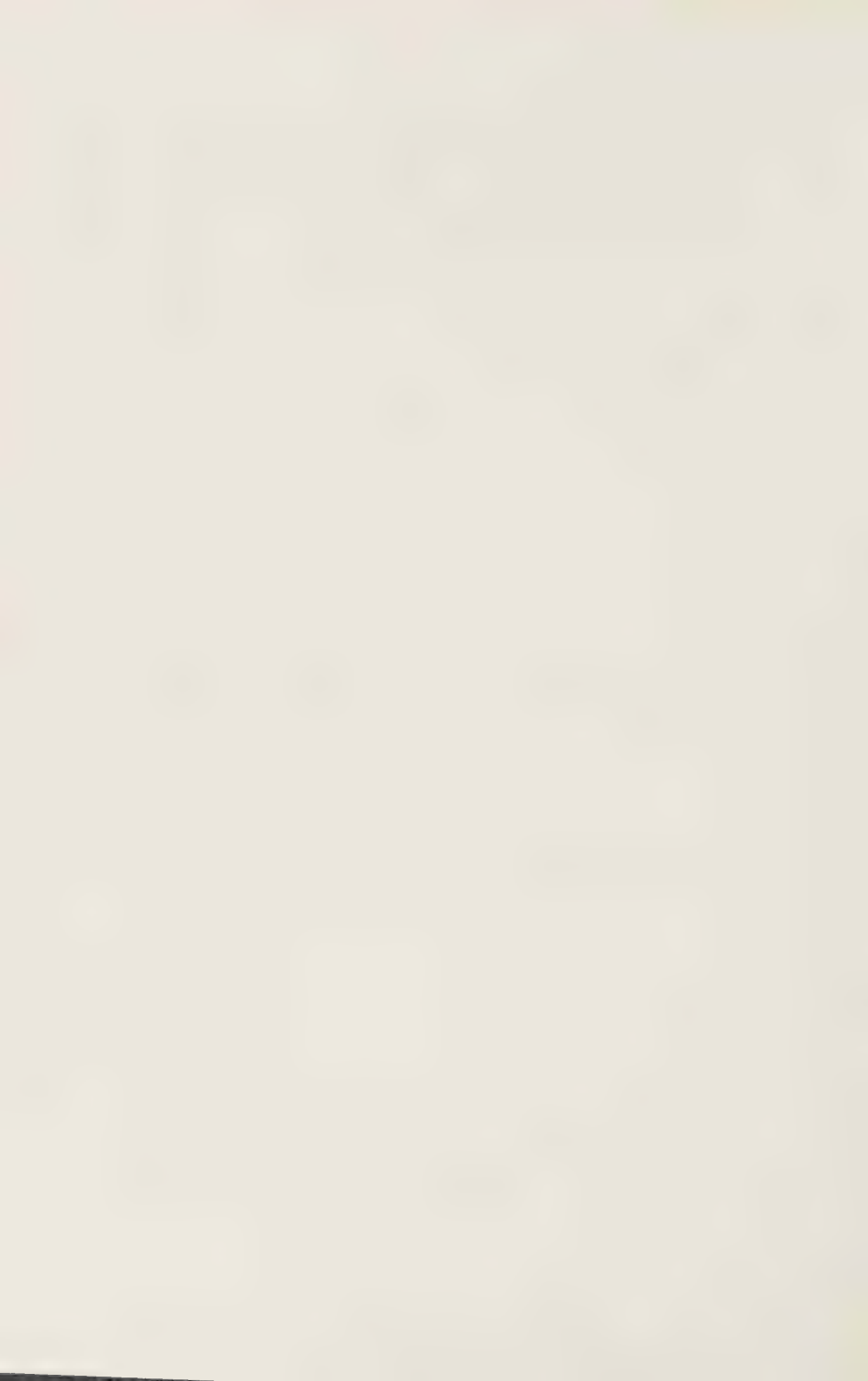
Teil D: Experimenteller Teil

1.	Allgemeines: Angaben über die verwendeten Geräte und deren Betriebsbedingungen	89
2.	Synthesen und Reaktionen zu Teil A, Kapitel 3	93
3.	Synthesen und Reaktionen zu Teil A, Kapitel 4	103
4.	Synthesen und Reaktionen zu Teil A, Kapitel 5	106

5.	Synthesen und Reaktionen zu Teil A, Kapitel 6	113
6.	Synthesen und Reaktionen zu Teil A, Kapitel 7	120
7.	Synthesen und Reaktionen zu Teil A, Kapitel 8	130
8.	Synthesen und Reaktionen zu Teil A, Kapitel 9	134
9.	Synthesen und Reaktionen zu Teil A, Kapitel 10	136
10.	Synthesen und Reaktionen zu Teil B	146
11.	Synthese von Vergleichsverbindungen und Reagenzien	157

Teil E: Anhang	161
-----------------------	-----

Teil F: Literaturverzeichnis	169
-------------------------------------	-----



A.

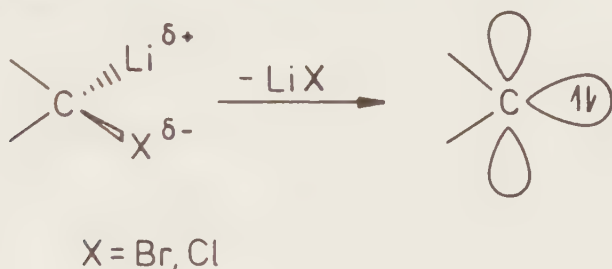
**Cyclodehalogenierungsreaktionen von
Bisdihalogencarbenaddukten terminaler Diene**





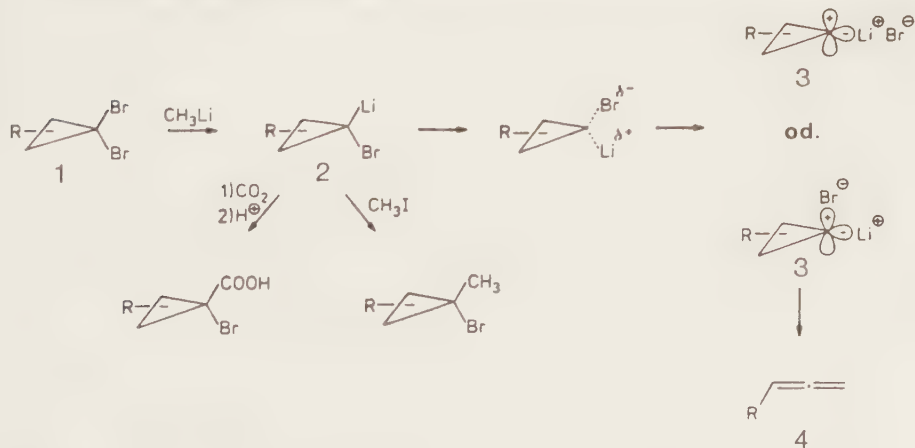
1. Einleitung

Einen großen Raum in der Metallorganik nimmt die Chemie des Lithiums ein. Schon in den sechziger Jahren befaßten sich *Köbrich* und Mitarbeiter¹⁾ und viele andere Arbeitsgruppen²⁾ intensiv mit präparativen und mechanistischen Aspekten von Lithium- α -halogenorganen. Diese bei Raumtemperatur außerordentlich labilen Verbindungen, so postulierte man, sollten sowohl nucleophile als auch elektrophile Eigenschaften in sich vereinen. Denn bei gleichzeitiger Ablösung von Lithium- und Halogenatom vom gemeinsamen C-Atom resultiert ein divalenter Kohlenstoff, dessen freies Elektronenpaar für carbanionische und dessen leeres p-Orbital dagegen für elektrophile Folgereaktionen verantwortlich sein sollte.



Schema 1

Eine Unterabteilung der geminalen Halogen-Lithiumorganyle bilden die Lithiumhalogen-cyclopropane, die zu den am besten untersuchten Zwischenstufen dieses Typs gehören. *Seebach*¹⁾ war es 1979 gelungen durch Tieftemperatur-¹³C-NMR-Spektroskopie von Cyclopropyliden-Bromlithiumcarbenoiden direkte Aussagen über die Bindungsverhältnisse in diesen Intermediaten zu machen.



Schema 2

Generell erfolgt ihre Erzeugung durch Umsetzung der entsprechenden geminalen Dihalogencyclopropane **1** mit Alkylolithium-Reagenzien.⁴⁾ In der Regel werden Dibrom- oder Dichlorcyclopropane mit Methyl- oder *n*-Butyllithium in Lösung⁵⁾ (meist Ether oder THF) bei tiefen Temperaturen bzw. nach *Brinker* und Mitarbeitern⁶⁾ in der „Gasphase“ an mit Methylolithium beschichteten Glasringen bei Temperaturen bis zu 200°C umgesetzt. Bei ca. -100°C sind die Lithiumorganyle stabile Verbindungen⁷⁾, die mit elektrophilen Reagenzien wie z.B. Kohlendioxid, Methyljodid etc. durch ihre Abfangprodukte nachgewiesen werden können.

Großen Einfluß auf ihre Stabilität haben auch Lösungsmittel¹¹⁾ wie z.B. Ether oder Tetrahydrofuran (THF). Intramolekulare Koordination des Lithiums mit im Molekül vorhandenen Heteroatomen wirkt sich ebenso stabilisierend auf die Organometallverbindung aus⁸⁾. Das bedeutet, daß in solchen Molekülen typisch organometallische Reaktionen unter geeigneten Bedingungen durchaus noch bei Raumtemperatur beobachtet werden können. In der Regel findet jedoch bei Temperaturen oberhalb von -100°C die Abspaltung des Lithiumhalogenids unter Freisetzung des Carbenoids statt. Diese auf metallorganischem Weg erzeugten Cyclopropylen-Halogenlithium-Carbenoide zeigen weitgehend das gleiche Reaktionsverhalten wie die entsprechenden freien Carbene, die aus Diazocyclopropanvorstufen generiert werden können.^{9*}

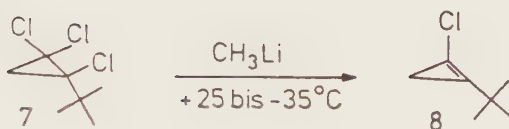
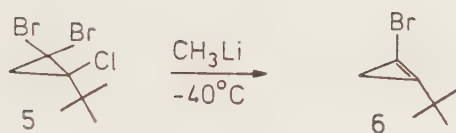
Die charakteristische Reaktion beider Spezies ist ihre Umlagerung zu Allenen.¹⁰⁾ Die formale Abspaltung zweier geminaler Halogenatome am Cyclopropanring (Schema 2) **1** → **2** → **3** kann insgesamt als 1,1-Dehalogenierungsreaktion angesehen werden.

Baird und Mitarbeiter¹¹⁾ haben in den letzten Jahren eine spezielle Chemie von geminalen Dihalogencyclopropanen untersucht. Dabei stellte man ein abweichendes Reaktionsverhalten fest. So ergeben z.B. die 1,1,2-Trihalocyclopropane **5**, **7** und **9** bei Umsetzung mit Methylolithium durch 1,2-Dehalogenierung die Halogenacyclopropene **6**, **8** und **10** (s. Schema 3). Die erwartete Bildung von Allenen oder auch mögliche Insertionsreaktionen wurden nicht beobachtet. Ungewöhnlich ist auch der durch Methylolithium induzierte Chlor-Lithium-Austausch wie in **7**, der normalerweise nicht zu beobachten ist.

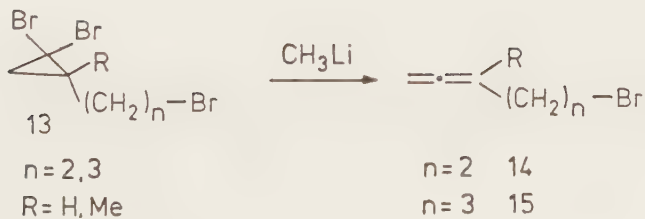
1984 publizierten *Baird* und *Skattebøl*¹²⁾ Untersuchungen an Trihalogenacyclopropanen, die sich nur durch Variation der Seitenkette von den obigen Reaktionssystemen unterscheiden (s. Schema 4).

Das sich sonst in der 2-Position am Dreiring befindende Chloratom wurde durch Einbau einer oder mehrerer Methylengruppen von den geminalen Bromatomen in der 1-Position getrennt. Auf diese Weise ließ sich z.B. ausgehend von **11** durch eine 1,3-Dehalogenierung das gespannte Bicyclo[1.1.0]-System **12** einfach aufbauen. Eine 1,4- und eine 1,5-Dehalogenierung bei *n* = 2 und *n* = 3, die zu einer Vierring- und Fünfringbildung führen sollte, konnte dagegen nicht festgestellt werden. Statt dessen wurden bei der Umsetzung von **13** die beiden Allene **14** und **15** isoliert. Der Einbau einer zusätzlichen CH₂-Gruppe in **11** entscheidet über den Ablauf einer 1,1- gegenüber einer 1,4-Eliminierung.

* Im folgenden wird daher von Cyclopropylenen gesprochen, auch wenn diese wahrscheinlich mit Lithiumhalogenid bzw. Lösungsmittel komplexiert sind.



Schema 3



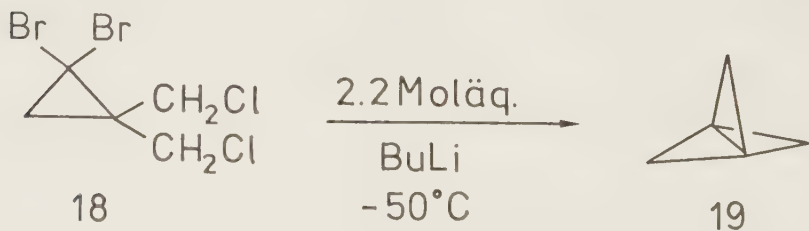
Schema 4

Szeimies und *Düker*¹³⁾ bestätigten dieses Ergebnis. Sie setzen 1,1-Dibrom-2-chlormethylcyclopropan mit Methyllithium um und erhielten 1-Brombicyclo[1.1.0]butan in guter Ausbeute. *Szeimies*¹⁴⁾ zeigte 1985 das synthetische Potential dieser Cyclisierungsreaktion auf, indem er diese Reaktionsabfolge als einen guten präparativen Einstieg in die Propellan-Chemie benutzte.



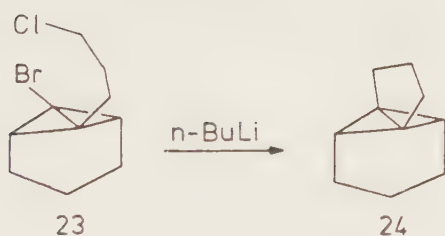
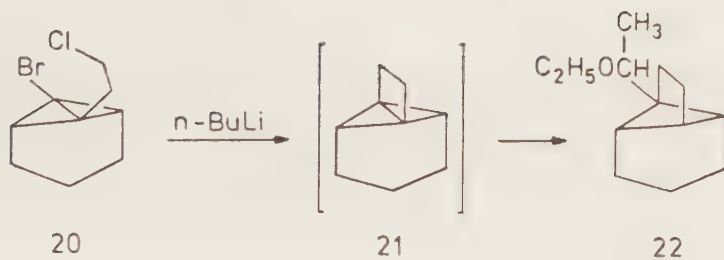
Schema 5

Aber nicht nur Derivate des [1.1.1]Propellans, wie das Tetracyclo[5.1.0.0^{1,6}.0^{2,7}]octan (**17**), wurden zugänglich, sondern auch **19**, das bereits von *Wiberg* und *Walker*¹⁵⁾ 1982 zum ersten Mal synthetisiert worden war, ließ sich auf die gleiche einfache Art und Weise herstellen. Bei der Behandlung von **18** mit 2.2 Moläquivalenten *n*-Butyllithium wurde durch zweifache 1,3-Dehalogenierung das [1.1.1]Propellan (**19**) in 34%iger Ausbeute erhalten.



Schema 6

Erfolgreich konnte *Szeimies*¹⁶⁾ dieses Syntheseprinzip auch auf [2.1.1]- und [3.1.1] Propellane erweitern. Danach dürfte **22** aus dem [2.1.1] Propellan **21** resultieren, das durch 1,4-Eliminierung aus **20** hervorgehen sollte. Dagegen wird **23** in Gegenwart von *n*-Butyllithium durch eine 1,5-Dehalogenierungsreaktion in das [3.1.1]Propellan **24** übergeführt.

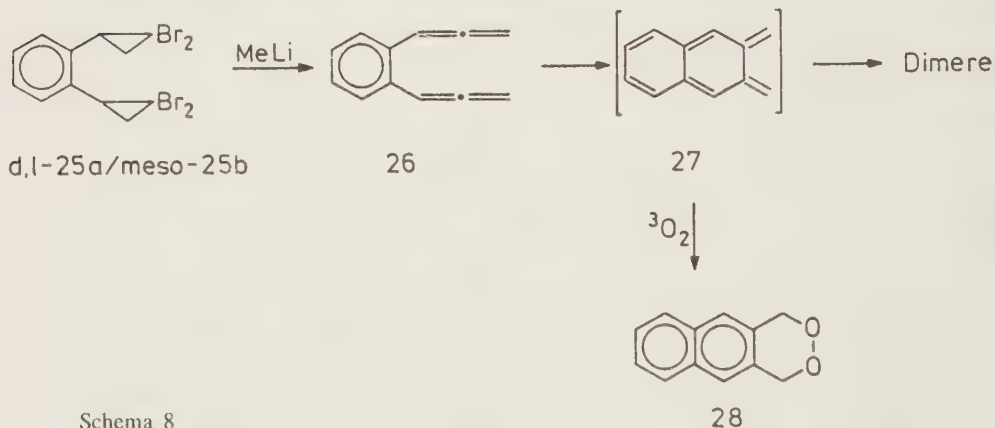


Schema 7

Im Gegensatz zu **13** ($n=2, 3$) (s. Schema 4), wo anstelle der 1,4- und 1,5-Dehalogenierungsreaktionen konkurrierende Cyclopropylden-Allen-Umlagerungen ablaufen¹¹, stehen **20** und **23** offenbar keine alternativen intramolekularen Reaktionen offen.

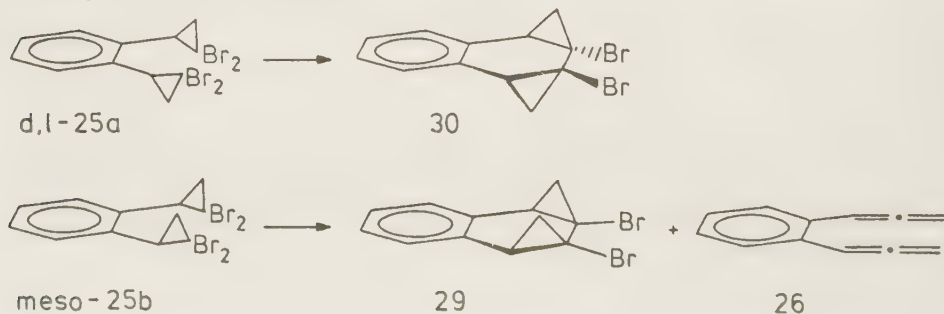
2. Problemstellung

In der vorliegenden Arbeit sollten Modellverbindungen für 1,6-Dehalogenierungsreaktionen entworfen und experimentell untersucht werden. Ausgangspunkt für diese Studien bildete das von Skattebøl⁽¹⁷⁾ erstmals hergestellte 1,2-Bis(2,2-dibromcyclopropyl)benzol (**25**), das 1980 in unserem Arbeitskreis als Nebenprodukt der Vorstufe für die Synthese des 4,5-Benzotricyclo[4.1.0.0^{1,3}]hept-4-ens⁽¹⁸⁾ angefallen war. Bereits 1975 hatte Sondheimer⁽¹⁹⁾ **25** als Diastereomergemisch bei -35°C mit 2.5 Moläquivalenten Methyllithium umgesetzt und das bei Raumtemperatur kurzlebige Bisallen **26** und dessen Folgeprodukte erhalten (Schema 8).



Schema 8

Weyerstahl und Höhn⁽²⁰⁾ berichteten dagegen 1983 über ein unterschiedliches Reaktionsverhalten der beiden getrennten Isomeren (*meso-25b* und *d,l-25a*) beim Umsatz mit 2.5 Moläquivalenten Methyllithium bei -78°C. Danach soll die *meso*-Verbindung **25** neben 15% Bisallen **26** als Hauptprodukt in 31%iger Ausbeute das *syn*-1a,1b-Dibrom-1,1a,1b,2,2a,6b-hexahydro-dicyclopropa[a,c]naphthalin (**29**) liefern. Weiterhin wird behauptet, daß ausgehend vom *d,l*-Isomeren **25a** in 30%iger Ausbeute ausschließlich das entsprechende *anti*-**30** entsteht.

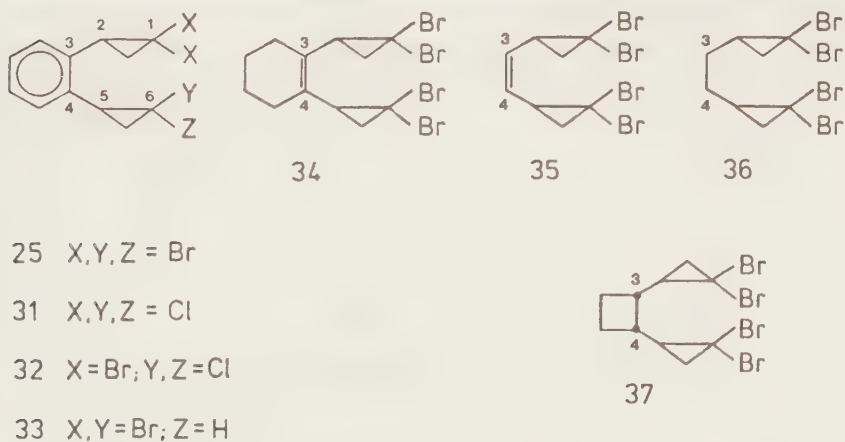


Schema 9

Bei sorgfältiger Durchsicht der Publikation²⁰⁾ wurden einige Unstimmigkeiten bemerkt, die eine Überprüfung der beschriebenen Untersuchungen notwendig erscheinen ließen. So stimmen die chemischen Verschiebungen in den 400 MHz-¹H-NMR Spektren vom Edukt *d,l*-**25a** und Produkt *anti*-**30** überein bzw. unterscheiden sich bei einigen Signalen nur um jeweils ein Hundertstel ppm. Bei den Angaben der Shiftlagen der ¹³C-NMR-Spektren stellt man bis auf ein Signal (Differenz 1.1 ppm) ebenfalls Übereinstimmung fest. Weiterhin dürfte das aus dem *meso*-Isomeren resultierende Bisallen **26** nicht bei 60°C / 0.3 Torr destillierbar sein, wenn man sich die von *Sondheimer* für **26** bei 30°C bestimmte Halbwertszeit von $\tau_{1/2} = 16$ min in Erinnerung ruft.

Darüberhinaus sollten aus *syn*-**29** und *anti*-**30** durch schonende Reduktion der beiden Bromatome die entsprechenden benzoanellierten Tricyclo[5.1.0.0^{2,4}]oct-5-ene zugänglich sein. Die interessante Substanzklasse der σ -Bishomobenzole wird bereits seit ca. 25 Jahren von einer Vielzahl von Arbeitskreisen intensiv bearbeitet.²¹⁾ Ausgehend von Verbindung **29** sollte nun eine einfache Möglichkeit bestehen, erstmals ein benzoanaloges *syn*- σ -Bishomobenzol in Substanz zu fassen.

Neben derartigen Ambitionen, stand aber die Erzeugung einer Reihe von entsprechenden Vorstufen für den Ablauf einer 1,6-Dehalogenierungsreaktion unter Cyclisierung im Vordergrund. Aus den Reaktionen der Modellsysteme **31-37** mit Methyllithium sollten sich z.B. Antworten auf die Frage nach dem Einfluß der unterschiedlichen Bindungslänge C3-C4 ergeben. Auch die Frage, inwieweit sich die festgelegte Konfiguration (*d,l* bzw. *meso*) des Eduktes auf die Sechsringbildung auswirkt, bedurfte der Klärung. Außerdem dürfte durch unterschiedliche Halogensubstitution an den Cyclopropanringen im Stammgerüst (s. Schema 10, **32** und **33**) mit dem Gewinn detaillierter Kenntnisse gerechnet werden. Insgesamt sollten die Anwendungsbreite und die Grenzen dieser neuartigen 1,6-Cyclisierungsreaktion aufgezeigt werden. Darüberhinaus war beabsichtigt, an einem geeigneten Modellsystem erstmals eine 1,7-Dehalogenierungsreaktion zu realisieren.



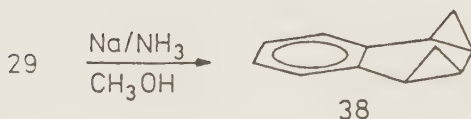
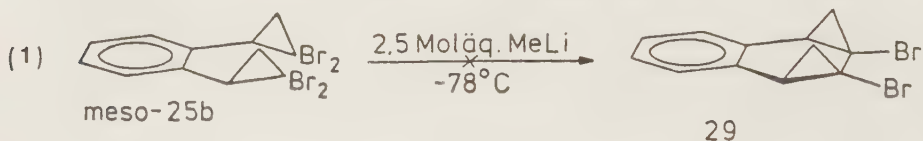
Schema 10

* Bekannt sind lediglich einige substituierte Derivate des Tricyclo[5.1.0.0^{2,4}]oct-5-ens. Darüberhinaus wurden in diesem Gerüst einige der Cyclopropan-C-Atome durch Heteroatome (O, N, S) ersetzt.²³⁾

3. Synthese von *meso*- und *d,l*-1,2-Bis(2,2-dibromcyclopropyl)benzol und deren Umsetzung mit Methyllithium

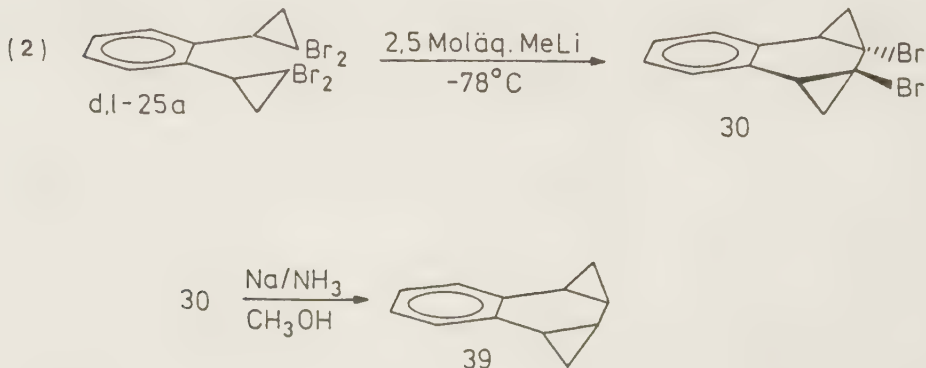
3.1 Ausgangsbasis der Untersuchungen

Zunächst wurden die beiden isomeren *d,l*- und *meso*-1,2-Bis(2,2-dibromcyclopropyl)benzole (**25a**) und (**25b**) analog der Vorschrift von Weyerstahl und Höhn²⁰⁾ bei -78°C mit 2,5 Moläquivalenten Methyllithium in Ether umgesetzt. Die *meso*-Verbindung **25b** ergab dabei nicht das in der Literatur²⁰⁾ als *syn*-Produkt klassifizierte **29**.



Schema 11

Umsetzung der *d,l*-Verbindung **25a** mit Methyllithium unter den gleichen Reaktionsbedingungen lieferte nicht die publizierte Ringschlußverbindung **30** mit *anti*-ständiger Dreiringanordnung, sondern das Monoallen **41**.



Schema 12

Die in der Problemstellung schon zuvor geäußerte Skepsis gegenüber dieser Arbeit²⁰⁾ machte somit eine erneute intensivere Untersuchung notwendig.

3.2 Synthese und Zuordnung von *d,l*- und *meso*-1,2-Bis(2,2-dibromcyclopropyl)benzol (**25a**) und (**25b**)

Es ging jetzt in erster Linie darum, eine geeignete Analytik zu finden, um die Diastereomeren *meso*- und *d,l*-Verbindungen zu trennen und eindeutig zuzuordnen. Weiterhin sollten sich mit Hilfe dieser Bemühungen mögliche gegenseitige Isomerisierungen von *meso*- und *d,l*-Verbindung feststellen lassen. Bisher ließen sich *meso*- und *d,l*-Isomeres nur im 400 MHz-¹H-NMR-Spektrum unterscheiden.

Nach mehrwöchigem Experimentieren stellte sich eine Kombination von HPLC und GC als vorteilhaft für Säulenmaterial und Substanzen heraus (s. Exp.-Teil S. 94).

Durch HPLC wurden *meso*- und *d,l*-1,2-Bis(2,2-dibromcyclopropyl)benzol (**25b**) und (**25a**) getrennt. Jede Fraktion wurde per GC auf Anteile des anderen Isomeren hin untersucht, gegebenenfalls nachgetrennt und anschließend mehrmals aus *n*-Pentan umkristallisiert. Die Kristallstrukturanalyse (s. Abb. 1) des höher schmelzenden Isomeren (Smp. 153-154°C^{17,20}) zeigte, daß es sich hierbei um das *d,l*-Isomere handelte. Damit war eindeutig bewiesen, daß die Isomeren in der Literatur falsch zugeordnet worden waren. Die *meso*-Verbindung **25b**, die in der Literatur mit verschiedenen Schmelzpunkten angegeben wird, wies gegenüber den berichteten 73-75°C¹⁷) und 78°C²⁰) einen Schmelzpunkt von 91°C auf.

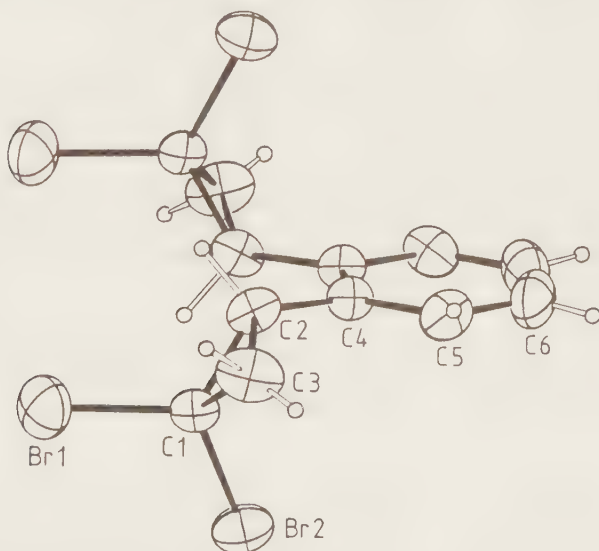


Abb. 1: Kristallstrukturanalyse (ORTEP-Plot) von *d,l*-**25a** mit thermischen Ellipsoiden (50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Entsprechend den obigen Befunden sollte die aus **30** durch Reduktion erhaltende Verbindung **39** ebenfalls *anti*-ständige Cyclopropanringe aufweisen. Dieser Sachverhalt konnte zusätzlich bestätigt werden durch unabhängige Synthese von *anti*-5,6-Benzotricyclo[5.1.0.0^{2,4}]oct-5-en (**39**), das aus Naphthalin durch Reaktion mit gasförmigem Diazo-

methan unter Cu-I-Bromid-Katalyse gewonnen wurde. Ein Vergleich der Retentionszeiten auf zwei Säulen unterschiedlicher Polarität und die Gegenüberstellung der ^1H -NMR-Spektren dieses Materials mit dem aus Reaktion (1) isolierten, ließ keinerlei Unterschiede erkennen.

3.3 Umsetzung von *d,l*- und *meso*-1,2-Bis(2,2-dibromcyclopropyl)benzol (**25a**) und (**25b**) mit Methyllithium

Es erfolgte nun die vollständige Analyse der Produktgemische, die beim Umsatz der beiden Isomeren **25a** und **25b** mit Methyllithium erhalten worden waren.

Die Umsetzung von *d,l*-1,2-Bis(2,2-dibromcyclopropyl)benzol (**25a**) mit 2.5 Moläquivalenten Methyllithium lieferte die tricyclische Verbindung **30** mit 60%iger Ausbeute, die durch reduktive Entfernung der beiden Bromatome (Na/NH_3) in Benzo-*anti*- σ -bishomobenzol (**39**) übergeführt werden konnte (Ausbeute: 24%). Das Monoallen **41**, das unter diesen Reaktionsbedingungen zu ca. 10% anfiel, bereitete bei der Isolierung große Schwierigkeiten. **41** ist auf einen Halogen-Metall-Austausch an C-1 bzw. C-6, anschließende Lithiumbromid-Abspaltung zum Cyclopropyliden(oid) und dessen Umlagerung zum Allen zurückzuführen.

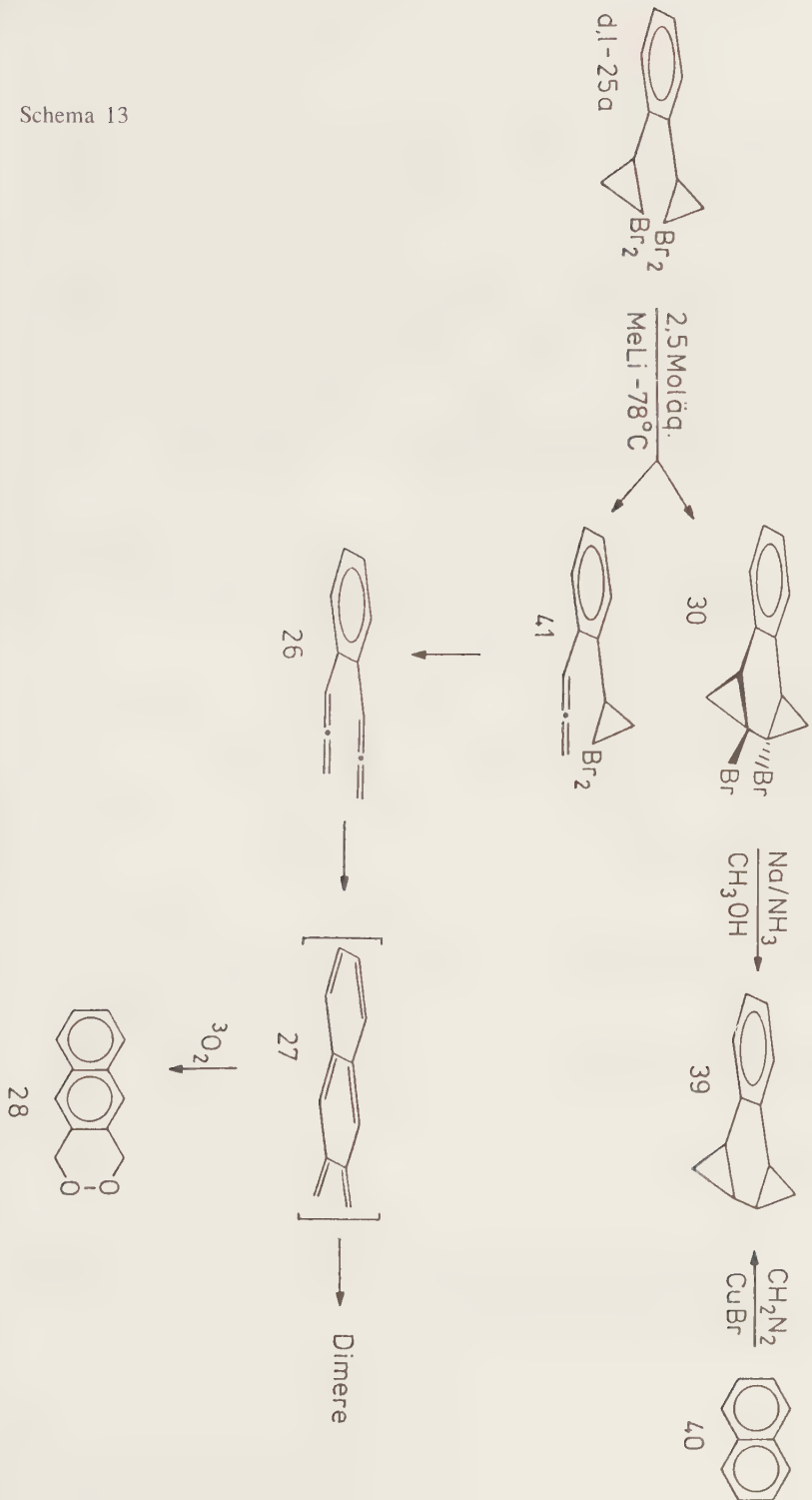
Mit dem im Reaktionsgemisch vorhandenen überschüssigen Methyllithium kann sich eine zweite Umlagerung diesen Typs zum Bisallen **26** anschließen, das unter den angewendeten Reaktionsbedingungen von uns nicht isoliert wurde.

Es folgt eine intramolekulare Cyclisierung zum 2,3-Naphthochinodimethan (**27**), das durch atmosphärischen Triplet-Sauerstoff zum Peroxid **28** abgefangen wird. Eine Dimerenbildung, wie sie in der gleichen Reaktion von *Sondheimer* bei -30°C beobachtet worden war¹⁹⁾, und die sich anhand charakteristischer Signale im ^1H -NMR zu erkennen gegeben haben müßte, konnte nicht nachgewiesen werden.

Arbeitete man unter Sauerstoffausschluß, so ließ sich die Bildung des Peroxids **28** fast vollständig unterdrücken. Dazu wurde der verwendete Ether und das zur Hydrolyse benutzte Wasser im Ultraschallbad vor ihrer Verwendung entgast, wobei Argon durch die jeweilige Flüssigkeit geleitet wurde. Auch hier wurde keine Dimerenbildung von **27** beobachtet.

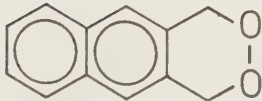
Ausgehend vom *meso*-Isomeren **25b** bleibt unter identischen Reaktionsbedingungen die Ringschlußreaktion zur *syn*-Verbindung **29** vollständig aus. Im Vergleich zur Reaktion des *d,l*-Isomeren **25a** läuft die Umsetzung von **25b** mit Methyllithium nur langsam ab. Neben Ausgangsmaterial wurde Monoallen **41** (Ausbeute: 24%) und Peroxid **28** (Ausbeute: 13%) im Verhältnis 2:1 isoliert. Weiterhin wurde festgestellt, daß ausgehend vom *d,l*-Isomeren **25a** im Temperaturbereich von ca. -50 bis -78°C **30** als Hauptprodukt gebildet wird. Geht man jedoch zu höheren Temperaturen über, so ist die Bildung der Allene **41** und **26** favorisiert. Der Ablauf der 1,6-Dehalogenierungsreaktion scheint auf den Temperaturbereich von ca. -50 bis -78°C beschränkt zu sein. Bei tieferen Temperaturen können aus *gem*-Dibromcyclopropanen und Methyllithium beträchtliche Anteile der entsprechenden Monobrom- und (oder) Methylbromcyclopropane entstehen, die aus den intermediä-

Schema 13



ren Organolithium-Verbindungen durch Protonierung und (oder) Methylierung durch Methylbromid gebildet werden. Bei Temperaturen oberhalb von ca. -50°C finden ausschließlich 1,1-Dehalogenierungen, d.h. Cyclopropylen(oid)-Erzeugungen und deren Umlagerung zu Allenen statt.

Während sich *meso*-**25b** bei -78 bis -50°C nur bedingt umsetzt, bildet es bei 0°C unter vollständigem Umsatz Monoallen **41** (Ausbeute: 48%) neben kleinen Mengen an Peroxid **28** (Ausbeute 17%). Zum Abschluß wurden die beiden getrennten Isomeren *d,l*-**25a** und *meso*-**25b** unter identischen Reaktionsbedingungen bei -78°C in Ether mit jeweils 2.5 Moläquivalenten Methyllithium umgesetzt. Um eventuelle Fehler bei der Durchführung der Reaktionen auszuschließen und um direkt vergleichbare experimentelle Daten zu bekommen, wurden von den beiden so erhaltenen Produktgemischen ^1H -NMR Spektren aufgenommen, aus deren Integration charakteristischer Signale die Mengenverhältnisse der gebildeten Produkte bestimmt wurden (s. Tab. 1).

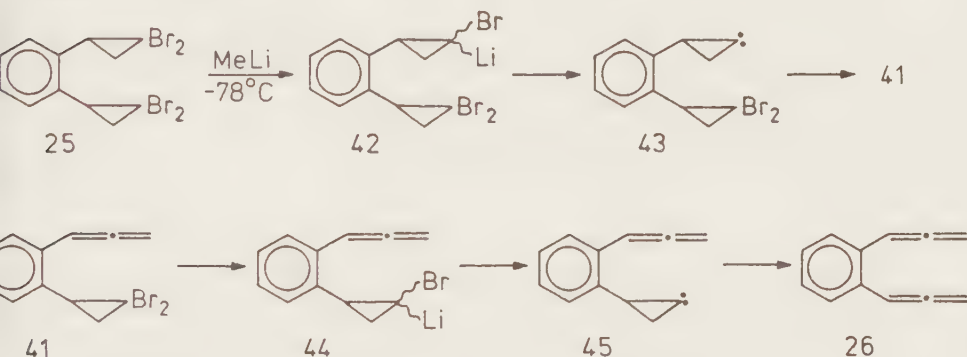
	<i>d,l</i> - <u>25a</u>	<i>meso</i> - <u>25b</u>
 30	74%	—
 41	20%	68%
 28	5%	32%

Tab. 1: Rel. Ausbeuten von **28**, **30** und **41**, die bei der Reaktion von *d,l*-**25a** und *meso*-**25b** mit Methyllithium erhalten wurden.

3.4 Diskussion der Ergebnisse

Im *meso*-Isomeren **25b** findet vermutlich durch Einwirkung von Methyllithium ein Halogen-Metallaustausch unter Bildung des Lithiumorganyls **42** statt. Die Lithiumbromid-Abspaltung in **42** bildet das Carben(oid) **43** aus, das die Cyclopropylden-Allen-Umlagerung^{10,24)} zum Monoallen **41** eingeht. **41**, das noch eine intakte Dibromcyclopropaneinheit enthält, kann die aufgezeigte Reaktionssequenz **41** → **44** → **45** noch einmal unter Bildung des Bisallens **26** durchlaufen. Im Fall des *d,l*-Isomeren **25a** kommt dagegen diesem Reaktionsweg mit ca. 4% nur untergeordnete Bedeutung zu. Das Hauptprodukt **30** leitet sich formal aus einer 1,6-Dehalogenierungsreaktion ab. Unsicher ist jedoch die Natur der reaktiven Spezies, die die Cyclisierung eingeht.

Denkbar wären radikalische Zwischenstufen vom Wurtz-Typ, eine Beteiligung von Carbanionen oder Carben(oid)-Zwischenstufen. Einleitender Reaktionsschritt hierbei sollte eine Elektronenübertragung von der Organometallverbindung auf das Alkylhalogenid sein.



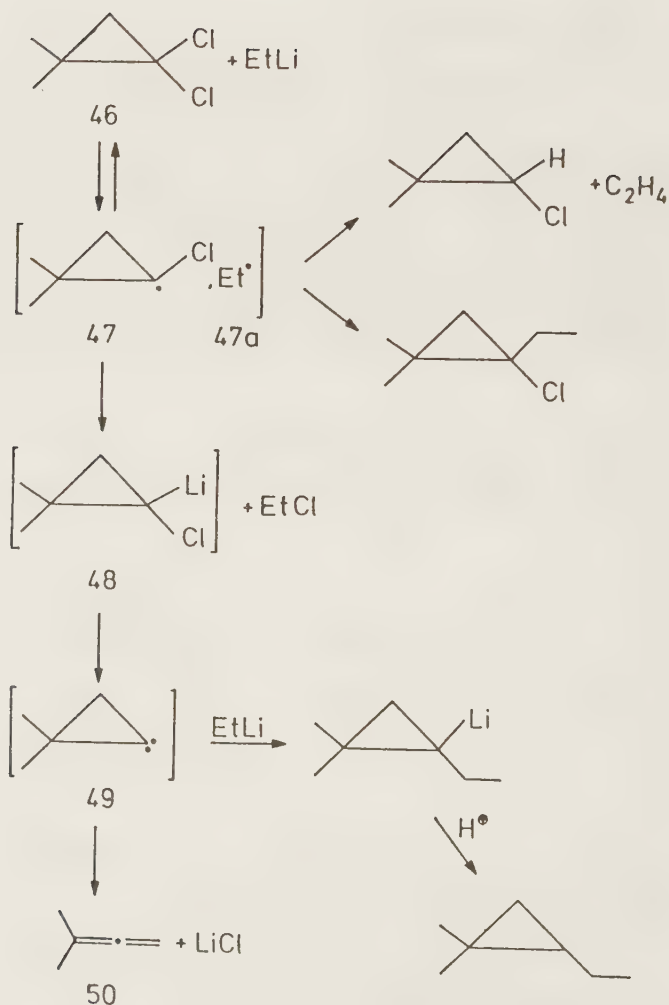
Schema 14

Eine Vielzahl von ESR²⁵⁾- und CIDNP²⁶⁾-Studien, die an Reaktionen von Organometallverbindungen mit Alkylhalogeniden vorgenommen wurden, weisen auf eine Beteiligung von radikalischen Intermediaten in diesen Systemen hin.

Ward, Lawler und Loken^{26a)} die mit Hilfe von CIDNP-Experimenten die Reaktion des 1,1-Dichlor-2,2-dimethylcyclopropane (**46**) mit Ethyllithium untersuchten, schlagen für den ersten Teilschritt, den Halogen-Metallaustausch, eine reversible Einelektronenübertragung von der Organolithiumverbindung auf das Substrat vor.

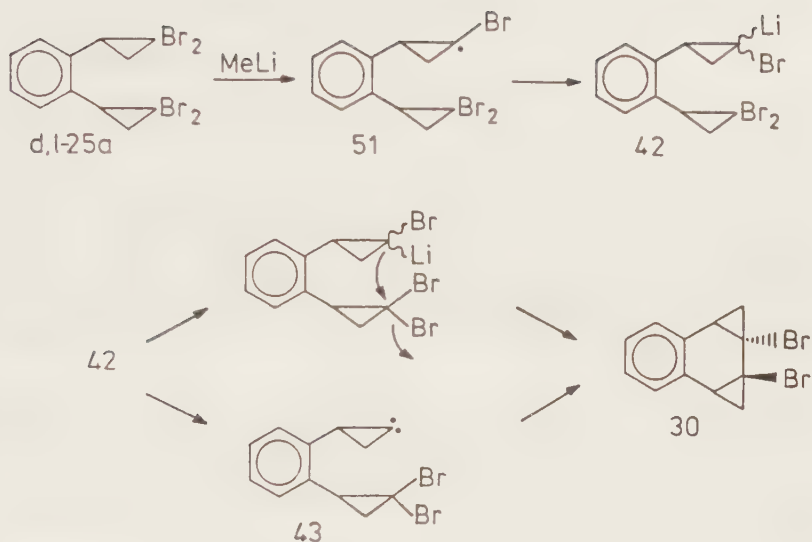
Im Lösungsmittelkäfig liegen somit das 1-Chlor-2,2-dimethylcyclopropylradikal (**47**) und das Ethylradikal (**47a**) vor. Folgereaktionen sind Kupplungsreaktionen der beiden Radikale, Disproportionierungsreaktionen und nach einer zweiten Einelektronenübertragung Ausbildung des 1-Chlor-1-lithium-2,2-dimethylcyclopropane (**48**). Letzteres führt nach Lithiumchlorid-Abspaltung via Cyclopropylden **49** zum 1,1-Dimethylallen (**50**).

Überträgt man diese Ergebnisse auf das 1,2-Bis(2,2-dibromcyclopropyl)benzol (**25**), so ist zuerst ein Bromcyclopropylradikal **51** zu formulieren, das befähigt sein sollte das Lithi-



Schema 15

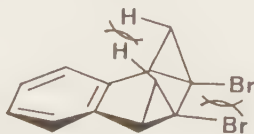
umorganyl **42** auszubilden. **42** könnte sich einmal nach vollständiger „Ablösung“ eines Li^+ -Ions durch den nucleophilen Angriff des resultierenden Carbanions am Kohlenstoff C-6 unter Abspaltung eines Bromid-Ions ($\text{S}_{\text{N}}2$ -Prozeß) zu **30** stabilisieren. Zum anderen dürfte **42** durch α -Eliminierung das Carben(oid) **43** bilden, das sich in eine der beiden Kohlenstoff-Brom Bindungen an C-6 einschieben könnte. Daß Carbene am Reaktionsgeschehen beteiligt sind, äußert sich in der Bildung der Allene **41** und **26**. Reaktionsschema 16 gibt ein mögliches Bild des Reaktionsverlaufs von 1,2-Bis(2,2-dibromcyclopropyl)benzol (**25a**) zu **30** wieder.



Schema 16

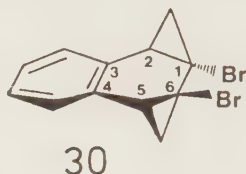
Es bleibt schließlich noch die Frage nach dem unterschiedlichen Reaktionsverhalten der beiden Isomeren **25a** und **25b** zu beantworten oder anders ausgedrückt, warum findet die Ringschlußreaktion beim *meso*-Isomeren **25b** nicht statt? Das hypothetische *syn*-**29** sollte aus zwei Gründen im Übergangszustand seiner Bildung behindert bzw. im Vergleich zu **30** weniger stabil sein:

- 1.) Um durch eine 1,6-Dehalogenierung einen Cyclohexanring mit benachbarten *syn*-ständigen Cyclopropanringen zu bilden, muß die Reaktion über einen stark sterisch gehinderten Übergangszustand ablaufen. Darüberhinaus stehen nach Modell-Betrachtungen die Bromatome im Endprodukt **29** ekliptisch, d.h. sie erfahren eine maximale gegenseitige Abstoßung.
- 2.) Die zwei zum Benzolring gerichteten Wasserstoffatome an den *syn*-ständig orientierten Cyclopropanringen erzeugen eine sterische Kompression.



29

Anders sieht es im Fall des *anti*-Isomeren **30** aus.



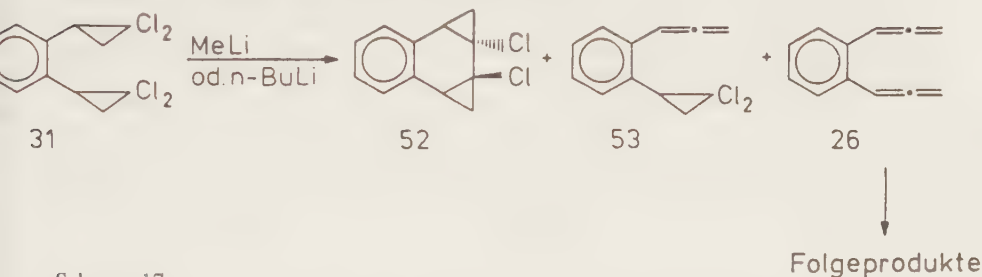
Hier haben die beiden Bromatome die Möglichkeit einander auszuweichen. Mit Hilfe von Dreidingmodellen wurde ein Torsionswinkel von ca. 65° ermittelt ($\angle \text{Br, C-1, C-6, Br}$). Abschließende Untersuchungen demonstrierten, daß die 1,6-Dehalogenierungsreaktion unter gleichzeitiger Cyclisierung auch mit nur einem Moläquivalent Methyllithium vollständig abläuft. Dies bedeutet, daß die Reaktion 1. Ordnung in Bezug auf die eingesetzte Menge an Base sein sollte.

Faßt man zusammen, so scheint es, als ob nur spezielle geometrische Anordnungen der beteiligten Atome, wie sie z.B. in *d,l*-**25a** vorliegen, die 1,6-Cyclisierungsreaktion ermöglichen. Um einen tieferen Einblick in den Reaktionsmechanismus zu erlangen, sind neben geeigneten markierten bzw. substituierten Edukten (s. Schema 10) spektroskopische Untersuchungen mit Hilfe von ESR-, CIDNP- und Tieftemperatur-NMR-Techniken unumgänglich.

4. Synthese von *d,l*- und *meso*-1,2-Bis(2,2-dichlorcyclopropyl)benzol und deren Umsetzung mit Alkylolithium

4.1 Ausgangsbasis der Untersuchungen

Um die in Kapitel 3 vorgestellte 1,6-Dehalogenierungsreaktion auf ihre Allgemeingültigkeit hin zu überprüfen und um weitere Hinweise auf den Reaktionsmechanismus zu erhalten, sollte das den Tetrabromverbindungen **25a** und **25b** entsprechende *meso*- und *d,l*-Isomerengemisch des 1,2-Bis(2,2-dichlorcyclopropyl)benzols (**31**) hergestellt und seine Reaktion mit Alkylolithium-Reagentien untersucht werden.



Schema 17

Analoges Reaktionsverhalten wie beim *d,l*-Tetrabromid **25** beobachtet, dürfte zu den Produkten **52**, **53** und **26** führen. Das Bisallen **26** sollte wieder anhand seiner Folgeprodukte zu identifizieren sein.

4.2 Synthese und Zuordnung von *d,l*- und *meso*-1,2-Bis(2,2-dichlorcyclopropyl)benzol (**31a**) und (**31b**)

Die Synthese des *d,l*- und *meso*-Isomerengemisches **31** erfolgte analog der des 1,2-Bis(2,2-dibromcyclopropyl)benzols (**25**). *o*-Divinylbenzol wurde mit einem ca. vierfachen Überschuß an Chloroform unter Phasentransferkatalyse-Bedingungen dicyclopropaniert.²⁷⁾ Die Auftrennung des Diastereomerengemisches von **31**, das in einer Ausbeute von 44% anfiel, wurde durch HPLC erreicht. Die Reinheit der Isomeren und das Isomerenverhältnis konnten wieder mit Hilfe der Gaschromatographie (F 20 / 20 m OV 17 / 160°C) überprüft werden. Das Isomerenverhältnis (*d,l* : *meso*) betrug 1.9 : 1. Die 400 MHz-¹H-NMR-Spektren waren ohne Mühe zu analysieren (im Gegensatz zu Lit. 27).

Die Zuordnung von *meso*- und *d,l*-Isomer, die in dieser Arbeit getroffen wird, basiert in erster Linie auf Beobachtungen und daraus gezogenen Rückschlüssen, die bei der Untersuchung des 1,2-Bis(2,2-dibromcyclopropyl)benzols (**25**) gemacht wurden. So wird vermutet, daß das in höherer Ausbeute gebildete Isomere mit dem höheren Schmelzpunkt der „*d,l*“-Form zuzuordnen ist.* Dieses Isomere läuft wie auch das entsprechende Tetra-

* Im folgenden werden die Bezeichnungen *meso* und *d,l* immer mit „“ versehen, wenn die Zuordnung nicht gesichert ist.

bromisierte **25a** bei der HPLC in unpolaren Lösungsmitteln schneller als das „*meso*“-Isomere. Bei Trennungen im Methanol/Wassergemisch (reversed phase) drehen sich die Verhältnisse genau um. Der Schmelzpunkt des „*d,l*“-Isomeren **31a** betrug 95-96°C, der der „*meso*“-Form **31b** 76-77°C.

4.3 Umsetzung von *d,l*- und *meso*-1,2-Bis(2,2-dichlorcyclopropyl)benzol (**31a**) und (**31b**) mit Alkylolithiumverbindungen

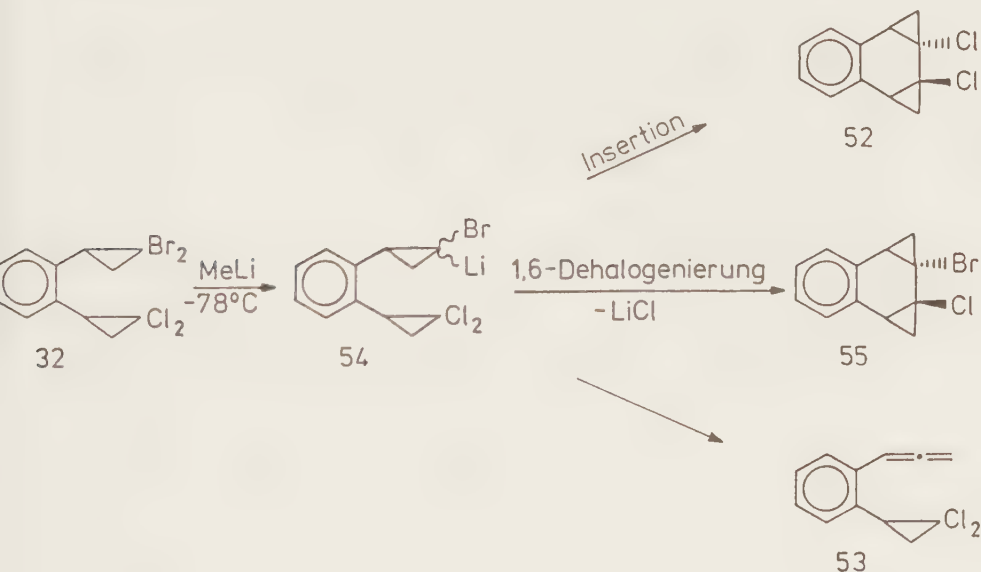
Beide Isomeren, „*d,l*“ und „*meso*“, reagierten unter Standardbedingungen (2.5 Moläquivalente Methyllithium, -78°C, Ether) mit diesem Reagenz nicht. Mit *n*-Butyllithium erfolgte fast kein Umsatz; es wurde laut ¹H-NMR-Spektrum des Rohgemisches nur wenig Monoallen **53** gebildet.

5. Synthese und Reaktionen des 1-(2,2-Dibromcyclopropyl)-2-(2,2-dichlorcyclopropyl)benzol Isomerengemisches **32** mit Methyllithium

5.1 Ausgangsbasis der Untersuchungen

Es lag nun nahe, ein Tetrahalogendicyclopropylbenzol-Isomerengemisch **32** herzustellen, das an den entsprechenden Positionen geminale Chlor- und Bromatome enthielt, und dessen Reaktion mit Methyllithium zu analysieren.

Im Unterschied zu den bisher untersuchten Systemen **25** und **31**, sollte hier erstmalig ein tieferer Einblick in den Mechanismus der 1,6-Dehalogenierungsreaktion gewonnen werden können. Bekannt ist, daß mit Methyllithium bei gemeinsamem Vorhandensein von Dichlor- und Dibromcyclopropanen in der Regel das Bromatom durch ein Lithiumatom ersetzt wird.^{2b)} Unter dieser Voraussetzung würde man die drei Reaktionsprodukte **52**, **55** und **53** erwarten. Produkt **52** würde sich von Lithiumorganyl **54** unter Freisetzung des Carben(oids) und dessen Einschubung in eine der beiden Kohlenstoff-Chlor Bindungen des anderen Cyclopropylsystems ableiten. Die 1,6-Eliminierung dürfte dagegen in **54** unter Abspaltung von Lithiumchlorid ablaufen und das „gemischte“ Brom-Chlor-Cyclisierungsprodukt **55** ergeben. Die Ausbeute an Monoallen **53** sollte von der Attraktivität der Reaktionswege zu den Benzotricyclen **52** und **55** abhängen.

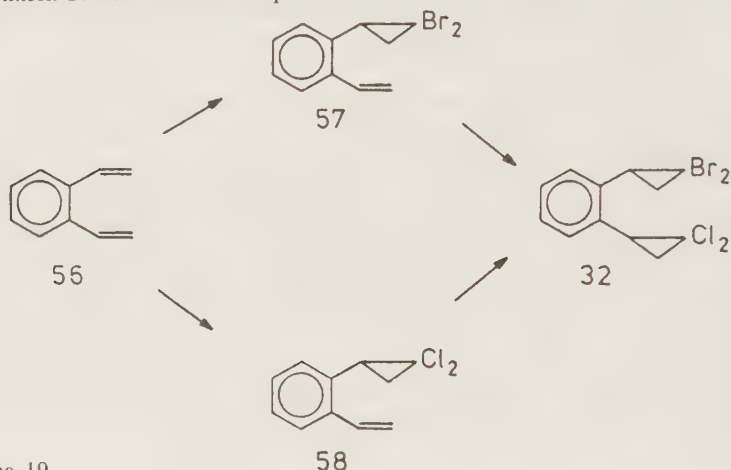


Schema 18

5.2 Synthese von 1-(2,2-Dibromcyclopropyl)-2-(2,2-dichlorcyclopropyl)benzol (**32**)

1-(2,2-Dibromcyclopropyl)-2-(2,2-dichlorcyclopropyl)benzol (**32**) wurde aus dem erstmalig hergestellten *o*-(2,2-Dichlorcyclopropyl)styrol (**58**) durch Dibromcarbenaddition erhalten. Der Weg über das entsprechende *o*-(2,2-Dibromcyclopropyl)styrol (**57**) erwies sich als problematischer, da sich die Dibromverbindung **57** bei der Destillation als thermisch

labiler als die Dichlorverbindung **58** herausstellte. Darüberhinaus mußte eventuell mit angefallenes Bisdibromcarbenaddukt **25** durch HPLC-Trennung entfernt werden. **32** liegt als Gemisch zweier Enantiomerenpaare vor.

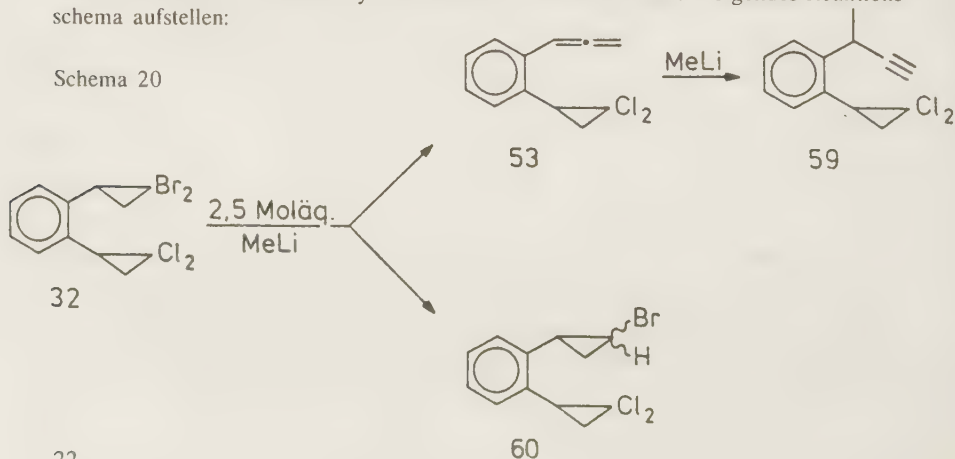


Schema 19

Das Isomerenverhältnis betrug 2.6 : 1. Ein Enantiomerenpaar hatte einen Schmelzpunkt von 116-117°C, während das andere als Öl anfiel.

5.3 Umsetzung von 1-(2,2-Dibromcyclopropyl)-2-(2,2-dichlorcyclopropyl)benzol (**32**) mit Methyllithium

Die Umsetzung des kristallinen Isomerenpaares mit 2.5 Moläquivalenten Methyllithium bei -78°C in wasserfreiem Ether ergab, laut AGC ein Produktgemisch aus sechs Substanzen. Die Isolierung der einzelnen Komponenten erwies sich als schwierig. Mit Hilfe der HPLC (reversed phase; Methanol / Wasser 8:2) gelang es, eine Anreicherung der Substanzen zu erzielen, die es ermöglichte, NMR-Spektren aufzunehmen. Als weiteres wurde eine GC-MS Kopplung angefertigt. Die Identifizierung der einzelnen Substanzen erfolgte durch Kombination beider Analysenmethoden. Es läßt sich danach folgendes Reaktionsschema aufstellen:



Schema 20

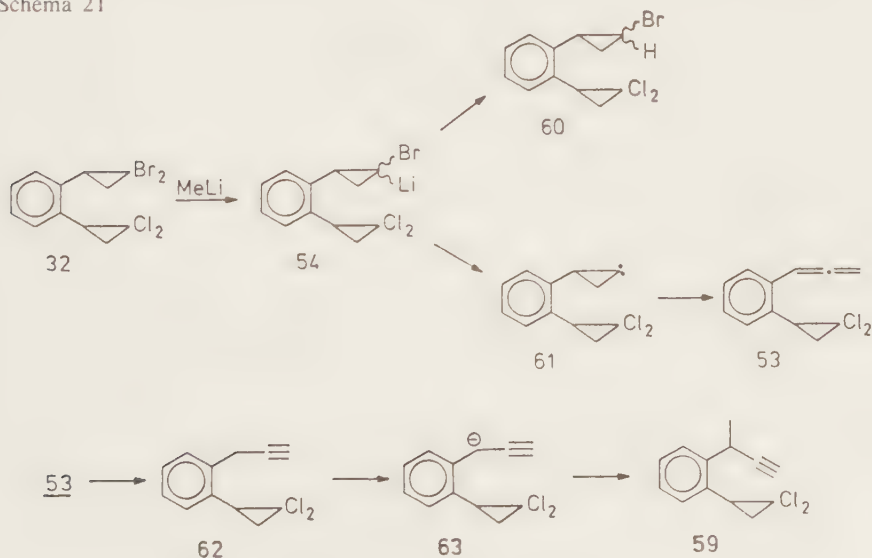
Als Hauptprodukt wurden die beiden Acetylen-Isomeren **59** in 59%iger Ausbeute (Isomerenverhältnis variiert von 1:1 bis 5:1 in Abhängigkeit von der eingesetzten Menge an Base) erhalten. Das Monoallen **53** entstand zu 9% und die beiden Monobromisomeren **60** zu insgesamt 23%. Eine Komponente (8%) konnte nicht identifiziert werden. Die unmittelbare Behandlung einer kleinen Probe des mit Methylolithium bei tiefer Temperatur hergestellten Rohproduktes mit *tert.*-Butyllithium und der nachfolgende gaschromatographische Vergleich des entstandenen Produktgemisches mit zuvor hergestelltem 5,6-Benzotricyclo[4.1.0.0^{2,4}]oct-5-en ließ keinerlei Rückschlüsse auf die eventuelle Bildung der beiden Cyclisierungsprodukte **52** und **55** zu. Ein sich von **52** und **55** ableitendes *anti*-5,6-Benzotricyclo[4.1.0.0^{2,4}]oct-5-en (**39**) war auch nicht in Spuren nachweisbar. Im Gaschromatogramm war nur die Entstehung von wenig 1,2-Dicyclopropylbenzol nachzuweisen.

Eine kleine Probe des flüssigen Enantiomerenpaares zeigte beim Umsatz mit Methylolithium unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen im Gaschromatogramm die gleiche Produktverteilung, die auch beim Umsatz des kristallin anfallenden Enantiomerenpaares beobachtet wurde.

5.4 Diskussion der Ergebnisse

Für **32** läßt sich folgendes Reaktionsschema aufzeichnen. Im 1-(2,2-Dibromcyclopropyl)-2-(2,2-dichlorcyclopropyl)benzol (**32**) geht eines der beiden Bromatome mit Methylolithium den Halogen-Metallaustausch zu **54** ein. Abspaltung von Lithiumbromid in **54** führt zur Generierung des Cyclopropylidens **61**, das sich durch Cyclopropyliden-Allen-Umlage-

Schema 21



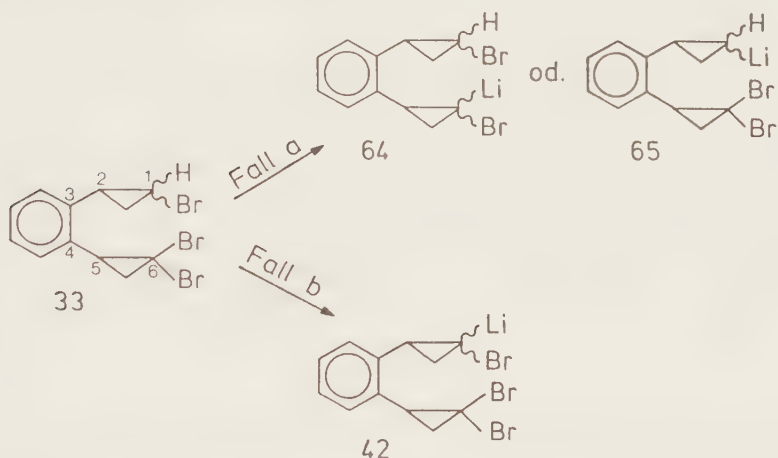
rung zum Monoallen **53** stabilisiert. Mit überschüssigem Methyllithium tritt eine Isomerisierung zum Alkin **62** ein. Die Base Methyllithium führt zur Ausbildung des stabilisierten Anions **63**, das sich durch das im Reaktionsschritt **32** → **54** entstehende Methylbromid zu **59** alkylieren läßt. Diese Reaktionssequenz wurde auch an ähnlichen Systemen beobachtet.^{18 a,b)}

Produkt **60** leitet sich wahrscheinlich vom Lithiumorganyl **54** ab, in dem die Metall-Kohlenstoff-Bindung aufgrund von vorhandenen Spuren von Feuchtigkeit durch eine Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung ersetzt wird. Es handelt sich um einen Reaktionsweg, der manchmal bei Temperaturen < -78°C mit der Carben(oid)-Bildung konkurriert.

6. Synthese und Reaktionen von 1-(2,2-Dibromcyclopropyl)-2-(2-bromocyclopropyl)benzol (**33**) mit Methyllithium

6.1 Ausgangsbasis der Untersuchungen

Um einen weiteren vertieften Einblick in den Mechanismus der 1,6-Dehalogenierungsreaktion zu gewinnen, sollte das Isomerengemisch des 1-(2,2-Dibromcyclopropyl)-2-(2-bromocyclopropyl)benzols (**33**) synthetisiert werden. Durch formalen Austausch nur eines Bromatoms durch ein Wasserstoffatom im Stammsystem, 1,2-Bis(2,2-dibromcyclopropyl)benzol (**25**), dürften in **33** ebenfalls gute Voraussetzungen für den Ablauf einer 1,6-Eliminierung unter Cyclisierung vorliegen.



Schema 22

Zwei einleitende Reaktionsschritte sind bei der Umsetzung von **33** mit Methyllithium denkbar (Schema 22).

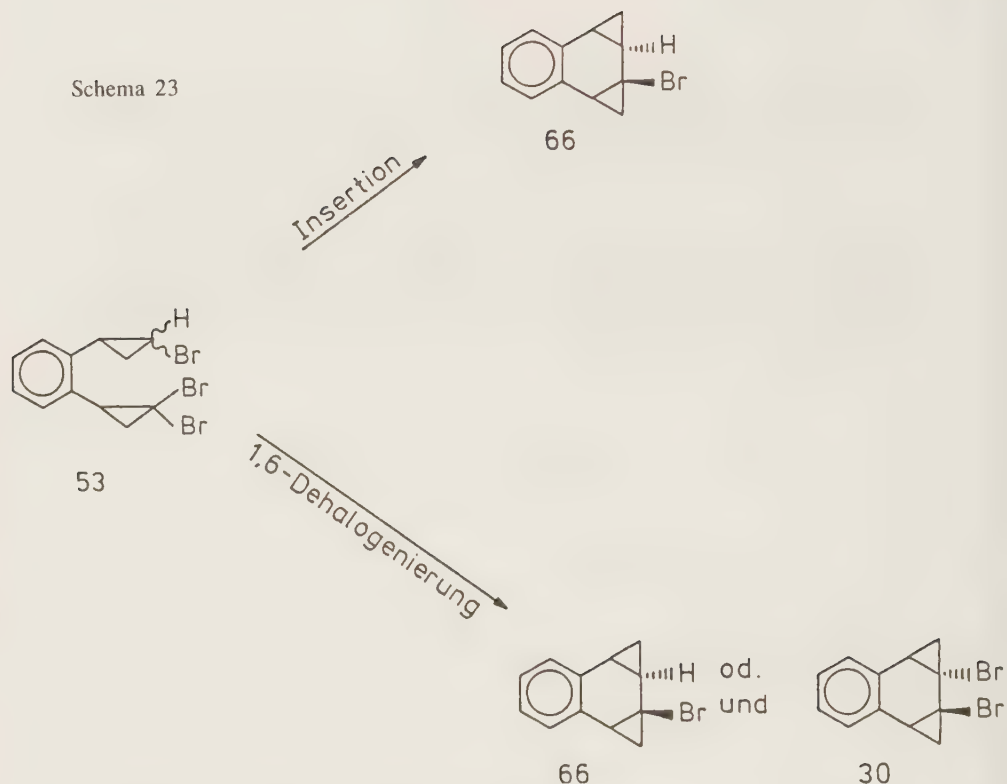
Fall a: Halogen-Metall-Austausch an C-1 zu **65** oder C-6 zu **64**, wobei C-6 bevorzugt lithiiert werden sollte.

Fall b: Metallierung, d.h. Ersatz des Wasserstoffatoms an C-1 gegen Lithium zu **42**. **42** entspricht dem ersten Intermediat, das bei der Reaktion des Stammsystems **25** angenommen wird. Fall b sollte laut Köbrich²⁹⁾ nur eine untergeordnete Rolle spielen.

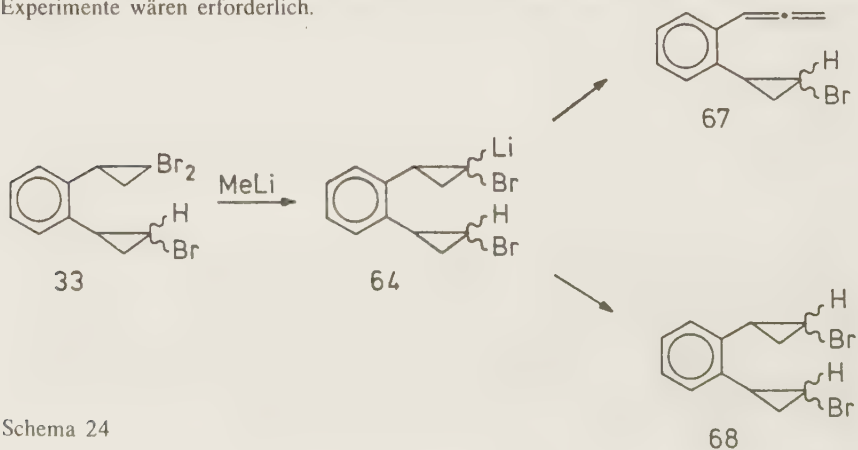
Betrachten wir Fall a genauer. Halogen-Metall-Austausch an C-6 könnte via **64** das Ringschlußprodukt **66** zur Folge haben, das durch Insertion in die am anderen Cyclopropanring befindliche C-H oder C-Br Bindung entstanden sein kann (Schema 23).

Eine 1,6-Eliminierung in **64** sollte sich ebenfalls an Produkt **66** erkennen lassen, das an der neu geknüpften C-C Bindung ein Wasserstoffatom trägt. **66** dürfte sich darüberhinaus auch bei dem weniger wahrscheinlichen Halogen-Metall-Austausch an C-1 und nachfolgender 1,6-Eliminierung in **65** ausbilden. Es konnte sichergestellt werden, daß **30** beim Umsatz mit Methyllithium keine weiteren Reaktionen einging.

Schema 23



Bei der Metallierung (Fall b) an C-1 und folgender 1,6-Dehalogenierung in **42** bzw. nach dessen Umwandlung in das entsprechende Carben(oid) und dessen Insertion, sollte Produkt **30** zu beobachten sein. Die Bildung von **66** oder (und) **30** würde demnach keine endgültigen Schlüsse auf die durchlaufene reaktive Zwischenstufe zulassen. Zusätzliche Experimente wären erforderlich.



Schema 24

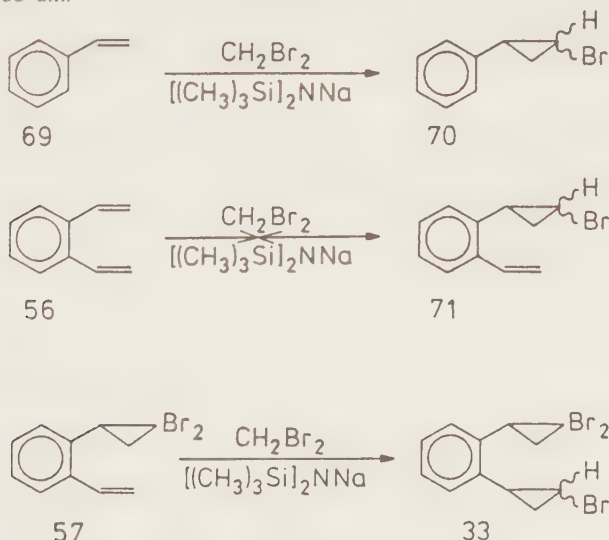
Darüberhinaus sollte nach bisherigen Erfahrungen, die bei den Umsetzungen von **25** und **32** mit Methyllithium gewonnen wurden, mit Produkten wie **67** und **68** gerechnet werden, die sich vom entsprechenden Lithiumorganyl **64** ableiten würden.

Die Probleme bei der Syntheseplanung von **33** bestanden darin, ein möglichst einfaches Isomerengemisch zu erhalten, da bisher die Trennungen aller Bisdihalogenacyclopropylbenzole Schwierigkeiten bereitet hatten. Eine Reduktion des Bisdibromcarbenaddukts **25** mit Tri-*n*-butyl- oder Triphenylzinnhydrid wurde nicht in Erwägung gezogen, da mit zuvielen Isomeren gerechnet wurde.

Auf der anderen Seite ist bekannt, daß Monobromcarben nicht aus Dibrommethan und Natronlauge unter Phasentransferbedingungen generiert werden kann.³⁰⁾

6.2 Synthese von 1-(2,2-Dibromcyclopropyl)-2-(2-bromcyclopropyl)benzol (**33**)

Es wurde eine modifizierte Methode nach *Martel und Hiriart*³¹⁾ gewählt, die Monobromcyclopropanierungen von Olefinen mit Dibrommethan und Natrium-bis-trimethylsilylamid in unpolaren Lösungsmitteln ermöglicht. Zuvor wurde diese Synthesemethode in einer Testreaktion mit Styrol auf ihre Brauchbarkeit hin überprüft. Man erhielt die beiden 1-Brom-2-phenylcyclopropan-Isomeren (**70**) in annähernd Literaturausbeute (25%). Überraschenderweise versagte diese Cyclopropanierungsmethode an *o*-Divinylbenzol gänzlich. Das *o*-(2,2-Dibromcyclopropyl)styrol (**57**) setzte sich dagegen nur in 10 bis 15% zu dem Isomerengemisch **33** um.



Schema 25

Es stellte sich heraus, daß nach erfolgter Aufarbeitung und erneuter Zugabe der Reagenzien zu dem erhaltenen Rohprodukt der Umsatz gesteigert werden konnte. Sechs bis sieben Zyklen dieser Art ermöglichten eine Ausbeutesteigerung bis auf 65-70%.

Durch HPLC konnten nur zwei Fraktionen aufgefangen werden. Die nachfolgenden Experimente mit Methylolithium wurden daher mit dem Isomerengemisch **33** (vier *d,l*-Paare) ausgeführt.

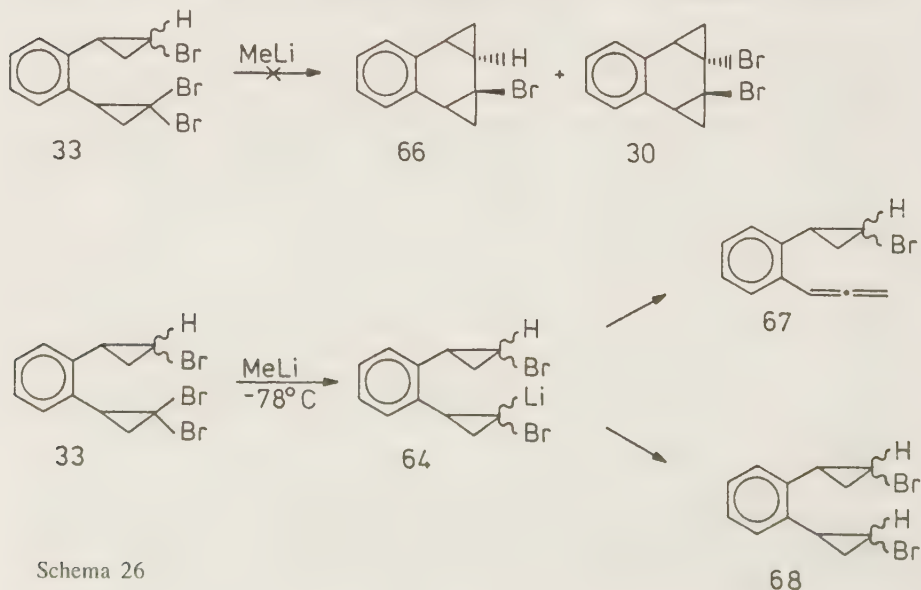
6.3 Umsetzung von 1-(2,2-Dibromcyclopropyl)-2-(bromcyclopropyl)benzol (**33**) mit Methylolithium

Die Umsetzung von **55** mit Methylolithium unter Standardbedingungen (-78°C , 2,5 Mol-äquivalente Methylolithium, wasserfreier Ether) lieferte laut Gaschromatogramm sechs Produkt-Peaks. Eine vollständige Auftrennung des Produktgemisches war auch HPLC-chromatographisch nicht möglich. Eine Kombination aus ^1H -NMR Spektren von angereicherten Proben, GC-MS-Kopplung und IR-Spektren deutete auf Isomerengemische von **67** und **68** hin, die jeweils im Verhältnis 1:1 vorlagen.

Reduktion des angefallenen Rohgemisches aus der Reaktion von **33** mit *tert.*-Butyllithium bei -78°C lieferte nur 1,2-Dicyclopropylbenzol. *anti*-5,6-Benzotricyclo[4.1.0.0^{2,4}]oct-5-en (**39**) war gaschromatographisch nicht nachweisbar.

6.4 Diskussion der Ergebnisse

Die experimentellen Befunde zeigen, daß weder **66** noch **30** gebildet werden. Eine für den Temperaturbereich von -78°C typische Nebenreaktion ist die Hydrolyse des Lithiumorganyls **64** zum 1,2-Bis(2-bromcyclopropyl)benzol (**68**). Dies wird durch Untersuchungen am *cis*-1,2-Bis(2,2-dibromcyclopropyl)ethen (**35**) bestätigt (siehe auch Kap. 7.1). Monoallen **67** läßt sich ableiten vom aus **64** durch Lithiumbromid-Abspaltung erhaltenen Cyclopropyliden, das sich zum Allen stabilisiert. Interessant ist auch die Tatsache, daß nur eines der beiden geminalen Bromatome, wie schon oben vorausgesagt, lithiiert wird.

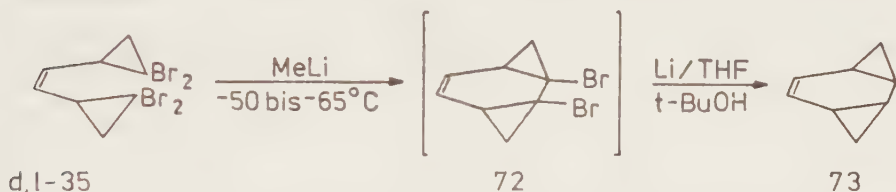


Schema 26

7. Synthese und Reaktionen von 1,2-Bis(2,2-dibromcyclopropyl)cyclohex-1-en (34) mit Methyllithium

7.1 Ausgangsbasis der Untersuchungen

Um herauszufinden, ob eine aromatische Kohlenstoff-Kohlenstoff Bindung für den Ablauf der 1,6-Dehalogenierungsreaktion notwendig ist, sollte das 1,2-Bis(2,2-dibromcyclopropyl)cyclohex-1-en (34) synthetisiert und den Standard-Eliminierungsbedingungen ausgesetzt werden.



Schema 27

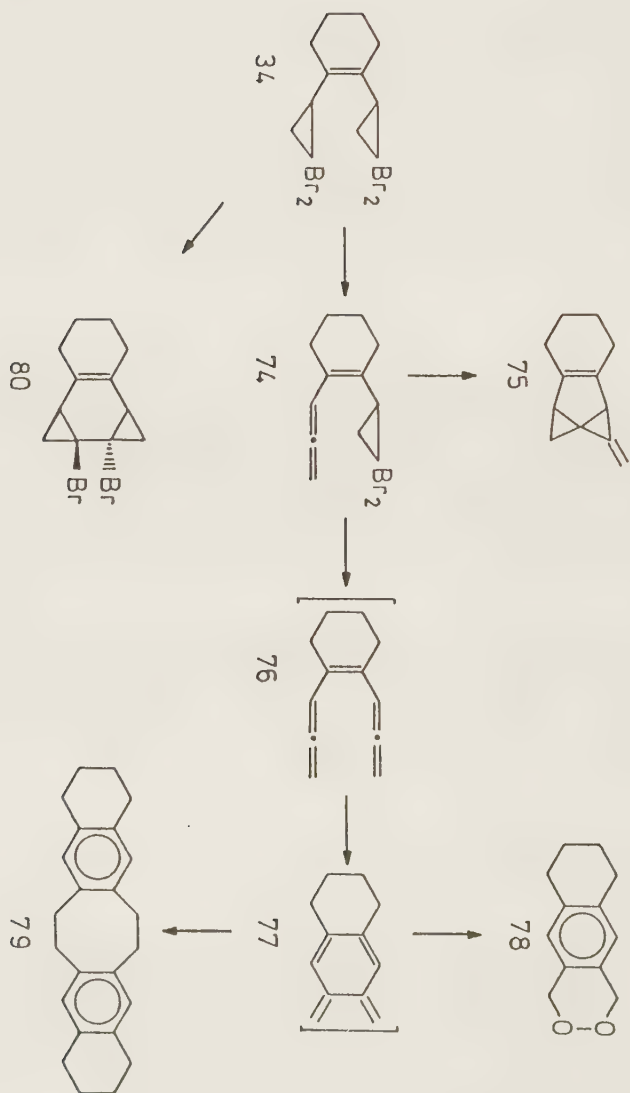
Werner^{32, 33)} hatte 1985 zeigen können, daß kristallines *cis*-1,2-Bis(2,2-dibromcyclopropyl)ethen (35), das als Teilstruktur in 34 enthalten ist, beim Umsatz mit Methyllithium im Temperaturbereich von -65 bis -50°C und anschließender Reduktion des Reaktionsgemisches nur wenig *anti*- σ -Bishomobenzol (73) (Ausb. < 1%) liefert. Die Bildung des *anti*- σ -Bishomobenzols macht wahrscheinlich, daß es sich bei den Kristallen um die *d,l*-Verbindung handelt. Dieses Ergebnis weist auf das Durchlaufen eines „bromhaltigen“ Tricyclo[5.1.0.0^{2,4}]oct-5-ens (72) hin. Bislang ist es uns jedoch nicht gelungen, dieses vicinale Dibromid zu isolieren.

Bei tieferer Temperatur (-80 bis -70°C) aber sonst gleichen Reaktionsbedingungen wurde neben sehr viel Edukt das 1,2-Bis(2-bromcyclopropyl)ethen, das aus der 35 entsprechenden Dilithiumvorstufe abgeleitet werden kann, gefunden. Fleischhauer³⁴⁾ hatte zuvor das gleiche kristalline Isomere 35 bei -40°C den sonst vergleichbaren Reaktionsbedingungen ausgesetzt und in Gegenwart von Perfluorbutin Abfang- oder Folgeprodukte (Dimere) einer *o*-Chinodimethan-Zwischenstufe erhalten, die durch electrocyclischen Ringschluß aus dem *cis*-1,2,4,6,7-Octapentaen hervorgeht.

Beim nun zu untersuchenden Bisdibromcarbenaddukt des 1,2-Divinylcyclohexens (34) wurde auf die Isolierung der „Zwischenstufe“ 80 gehofft, die wie im Fall der benzoanellierten Verbindung 30 stabil sein könnte.

Auch in diesem System dürften geeignete räumliche Verhältnisse für die Realisierung der 1,6-Dehalogenierungsreaktion unter Sechsringbildung zu 80 vorliegen. Als alternativer Reaktionsweg sollte sich in erster Linie erneut die Cyclopropylden-Allen-Umlagerung zum Monoallen 74 anbieten. An dieser Stelle ist mit einer weiteren Reaktionsverzweigung zu rechnen. 75 kann durch intramolekulare Addition des Cyclopropyldens auf die „innere“ Doppelbindung der Alleneinheit des Monoallens 74 gebildet werden. Weiterhin sollte sich die Bildung des hochungesättigten Bisallens 76 in Produkten wie dem Peroxid 78 und der Bildung von Dimeren wie z.B. 79 zu erkennen geben.

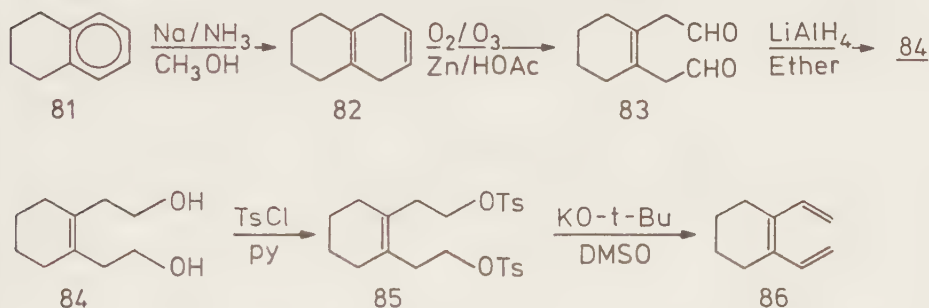
Schema 28



7.2 Synthese von 1,2-Bis(2,2-dibromcyclopropyl)cyclohex-1-en (34)

Das Kohlenstoffgerüst des 1,2-Divinylcyclohexens (**86**) wurde ausgehend von Tetralin (**81**) nach *Fleischhauer*³⁵⁾ in einer fünfstufigen Synthese mit einer Gesamtausbeute von ca. 6% aufgebaut*. Tetralin (**81**) überführte man durch Birch-Reduktion in Hexahydronaphthalin **82** (Ausbeute 87%). Durch Ozonolyse gelang die selektive Spaltung der peripheren Doppelbindung in **82**.

Schema 29



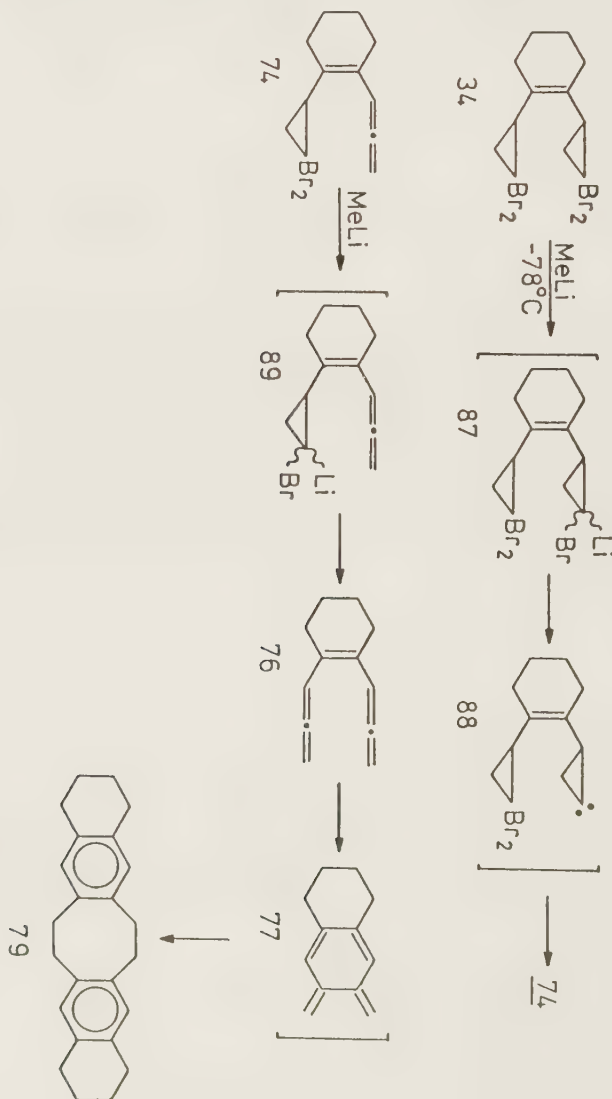
So lieferte die Behandlung von **82** mit einem Unterschuß an Ozon bei -35°C nach reduktiver Aufarbeitung (Zink/Essigsäure) den gewünschten Dialdehyd **83** (Ausbeute: 31%). Reduktion von **83** mit Lithiumaluminiumhydrid (Ausbeute: 60%), anschließende Tosylierung (Ausbeute: 80%) und basische Eliminierung (Kalium-*tert.*-butylalkoholat/DMSO) (Ausbeute: 48%), des kristallinen Ditosylats **85** machten das 1,2-Divinylcyclohexen (**86**) zugänglich. Bisdibromcarbenaddition an 1,2-Divinylcyclohexen (**86**) nach der *Doering-Hoffmann* Methode¹⁶⁾ bei -35°C , bei der nur die beiden terminalen Doppelbindungen cyclopropaniert wurden, stellte das Ausgangsmaterial (zwei Isomere im Verhältnis 2:1) für das Studium des Reaktionsverhaltens von **34** mit Methylithium zur Verfügung. Das entstandene Isomerengemisch ließ sich nicht durch HPLC-Chromatographie trennen.

7.3 Umsetzung von 1,2-Bis(2,2-dibromcyclopropyl)cyclohex-1-en (34) mit Methylithium

Die Durchführung der Reaktion mit dem Isomerengemisch **34** (2:1) bei -78°C in Ether mit 2.5 Moläquivalenten Methylithium und Auftrennung des Rohgemisches mit Hilfe der HPLC, lieferte zwei Produkte. Das IR-Spektrum der einen Verbindung (Ausbeute 15%) wies auf das Vorhandensein einer Alleneinheit ($\nu = 1925\text{ cm}^{-1}$) hin, die durch Aufnahme eines ^1H -NMR- ($\delta = 4.96$, 2H, Dublett, $J = 7\text{ Hz}$; $\delta = 6.43$, 1H, Triplet, $J = 7\text{ Hz}$) und eines ^{13}C -NMR-Spektrums ($\delta = 77.7$, Triplet, $\delta = 92.8$, Dublett und $\delta = 210.4$, Singulett) gesichert werden konnte. Sonstiger Strukturerehalt deutete auf die Entstehung des Monoallens **74** hin, das auch durch ein Massenspektrum charakterisiert werden konnte.

* Hierbei bleibt unberücksichtigt, daß im Syntheseschritt mit der geringsten Ausbeute, der Ozonolyse $82 \rightarrow 83$ (Ausbeute 31%), Edukt **82** zurückgewonnen wurde.

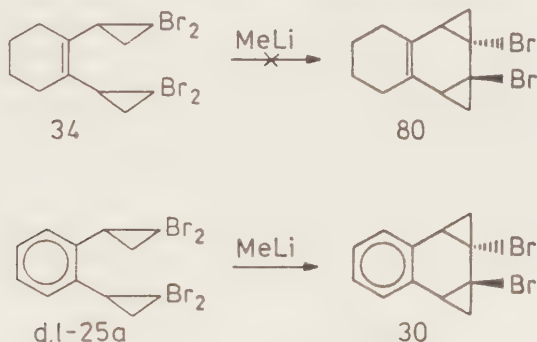
Das zweite entstandene Produkt (Ausbeute 24%) zeigte einen M^+ -Peak bei $m/e = 316$ und enthielt offensichtlich kein Bromatom mehr. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum waren vier Signalgruppen zu beobachten, zwei Multipletts bei 1.69-1.8 ppm bzw. bei 2.61-2.72 ppm und zwei Singulets bei 2.89 ppm bzw. bei 6.78 ppm. Das Intensitätsverhältnis dieser Signale betrug 2:2:2:1. Die beiden Multipletts wurden den Methylenprotonen im Cyclohexanring zugeordnet, da gute Übereinstimmung in der chemischen Verschiebung und im Habitus der Signale mit den anderen Cyclohexanderivaten festgestellt werden konnte, die bei der Synthese des 1,2-Divinylcyclohexens angefallen waren. Das Fehlen von Dreiringprotonen und das Tieffeldsignal bei $\delta = 6.78$, das schon dem Aromatenbereich zuzuordnen ist, schlossen die tetracyclische Struktur **75** aus (s. Schema 28). Mit den spektroskopischen Daten in Einklang zu bringen, ist die Struktur des symmetrischen Dimeren **79**.



Schema 30

7.4 Diskussion der Ergebnisse

Faßt man die hier gewonnenen Ergebnisse zusammen, so findet man die zu Anfang dieses Kapitels spekulativ geäußerten Vermutungen über den Reaktionsverlauf von **34** bestätigt. Lithiumorganyl **87**, das durch Halogen-Metall Austausch aus **34** generiert wird, bildet durch α -Eliminierung von Lithiumbromid das Carben(oid) **88** aus, das sich durch Cyclopropyliden-Allen Umlagerung zum Monoallen **74** (Ausb. 15%) stabilisiert. Ein zweites Moläquivalent Methylithium bewirkt erneuten Halogen-Metall Austausch am noch intakten Cyclopropanring zur Lithiumorganischen-Verbindung **89**. Abspaltung von Lithiumbromid ergibt das Cyclopropyliden(oid), das wiederum die Cyclopropyliden-Allen-Umlagerung zum 1,2,4,6,7-Pentaen **76** eingeht. Die Bildung des Dimeren **79** macht das Durchlaufen des Cyclisierungsproduktes **77** — eines *o*-Chinodimethan-Systems — wahrscheinlich.



Schema 31

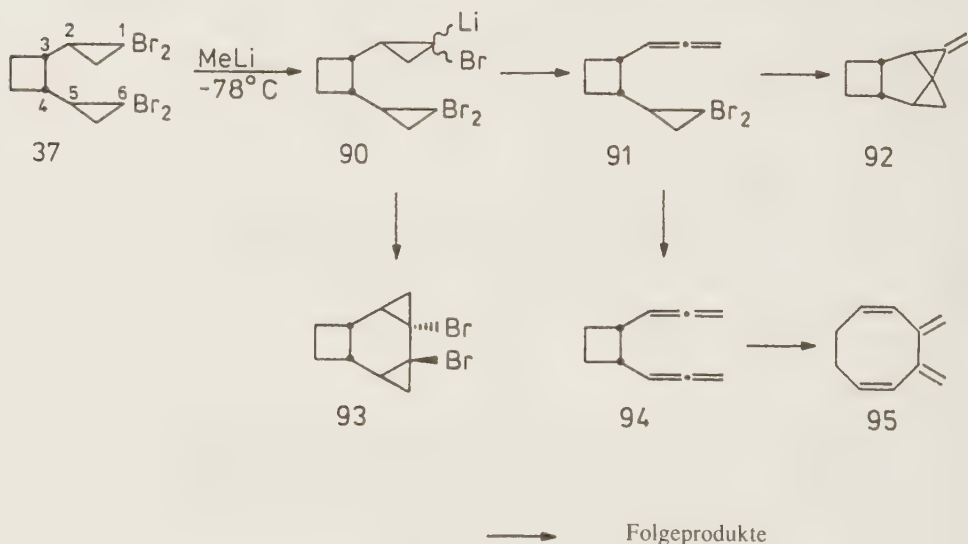
Ein 1,6-Dehalogenierungsprodukt **80**, das im Benzoanalogen **25a** als Hauptprodukt **30** gebildet wird, konnte unter den vergleichbaren Eliminierungsbedingungen beim 1,2-Bis(2,2-dibromocyclopropyl)cyclohexen (**34**) nicht beobachtet werden. Fraglich ist, ob allein der Unterschied in der Bindungslänge (Aromaten C=C-Bindung gegenüber C=C-Doppelbindung im Cyclohexensystem) für das unterschiedliche Reaktionsverhalten ausschlaggebend ist.

8. Synthese und Reaktionen von *cis*-1,2-Bis(2,2-dibromcyclopropyl)cyclobutan (37) mit Methyllithium

8.1 Ausgangsbasis der Untersuchungen

Nach den „fixierten“ Systemen wie **25**, **34** und **35**, bei denen die C-C-Bindung eine aromatische bzw. eine Doppelbindung ist, wurde das Bisdibromcarbenaddukt **37** des *cis*-1,2-Divinylcyclobutans für weitere Experimente ausgewählt.

Nach den bisherigen Erfahrungen mit **25**, **32**, **33** und **34** wurde in der Reaktion von **37** mit Methyllithium sowohl das Monoallen **91** als auch das Bisallen **94** erwartet. Eventuell sollte zusätzlich mit einer weiteren intramolekularen Stabilisierung des erzeugten Cyclopropylidens durch Addition an die „innere“ Doppelbindung der Alleneinheit zu **92** gerechnet werden.



Schema 32

Ein Isomer des *cis*-1,2-Bis(2,2-dibromcyclopropyl)cyclobutans (**37**) könnte darüberhinaus in der Lage sein, eine 1,6-Dehalogenierungsreaktion zum Tetracyclus **93** einzugehen. Ein gravierender Nachteil des *cis*-Divinylcyclobutan-Systems basiert auf seiner thermischen Labilität. Diese Tatsache muß bei der Bisdibromcarbenaddition beachtet werden. So lagert sich *cis*-1,2-Divinylcyclobutan bereits bei Raumtemperatur in 1,5-Cyclooctadien um.

8.2 **Synthese und Reaktionen von *cis*-1,2-Bis(2,2-dibromcyclopropyl)cyclobutan (37) mit Methylolithium**

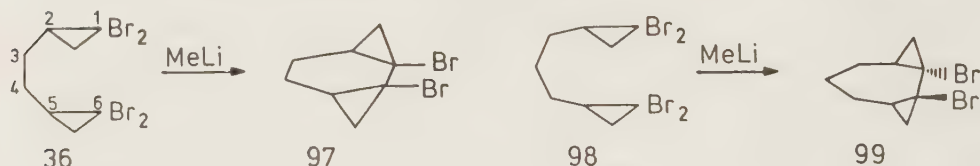
Das Isomerengemisch des *cis*-1,2-Bis(2,2-dibromcyclopropyl)cyclobutans (**37**) wurde bei -45 bis -35°C in *n*-Pentan durch Addition von Dibromcarben, das aus Bromoform mit Kalium-*tert*-butylalkoholat generiert worden war, an *cis*-1,2-Divinylcyclobutan hergestellt. In einer Ausbeute von 50% fiel ein flüssiges und ein kristallines Bisdibromcarbenadduktgemisch **37** an, das durch HPLC-Chromatographie getrennt werden konnte (flüssig:kristallin = 1:2).

Umsetzung des kristallinen Isomeren (Smp. 73-74°C) mit 2.5 Moläquivalenten Methylolithium bei -78°C ergab ein komplexes Produktgemisch. Durch HPLC konnten zwei Fraktionen abgetrennt werden, von denen eine als 2-Methylentetracyclo[6.1.0.0^{1,3}.0^{4,7}]nonan (**92**) identifiziert werden konnte (Ausbeute: 44%). Die andere Fraktion bestand laut Gaschromatogramm aus mehreren Komponenten. Eine IR-Bande bei 1950 cm⁻¹ deutete auf die Anwesenheit des Monoallens **91** hin. Entsprechende Signale im ¹³C-NMR-Spektrum stützen diese Zuordnung. Das ¹H-NMR-Spektrum dieser Fraktion könnte zusätzlich auch 1,2-Bis(2-bromcyclopropyl)cyclobutan, das Hydrolyseprodukt des entsprechenden Halogen-Lithiumorganyls enthalten. Bisallen **94** oder eventuell entstandene Folgeprodukte wurden nicht isoliert. Ein Produkt **93**, das sich von einer 1,6-Dehalogenierungsreaktion ableiten würde, kann, wenn überhaupt, nur im untergeordneten Maßstab gebildet worden sein. Die Reaktion des flüssigen Isomeren **37** ergab unter vergleichbaren Bedingungen laut AGC eine ähnliche Produktverteilung und Zusammensetzung, wie sie bei der Umsetzung des kristallinen Isomeren **37** beobachtet wurde.

9. Reaktion von 1,2-Bis(2,2-dibromcyclopropyl)ethan (**36**) mit Methyl-lithium

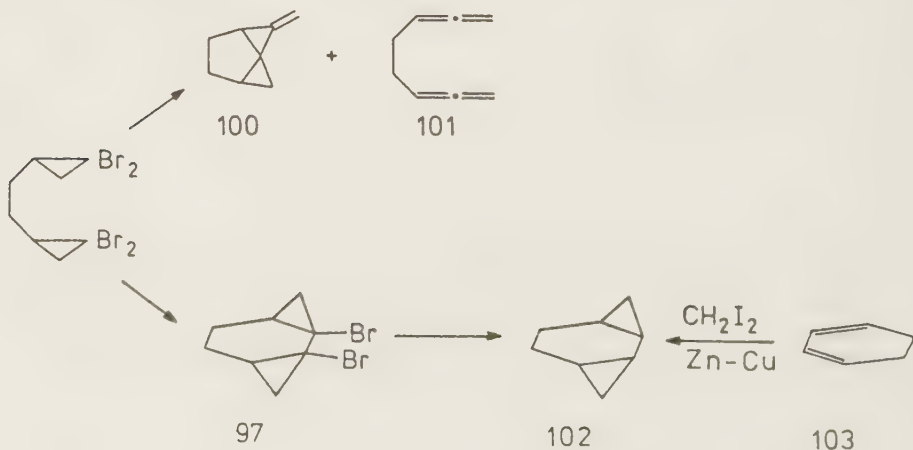
9.1. Ausgangsbasis der Untersuchungen

Es bestand Interesse auch die Systeme **36** und **98** experimentell auf die 1,6 bzw. die neuartige 1,7-Cyclisierungsmöglichkeit hin zu überprüfen. Im Vordergrund stand dabei die erneute Untersuchung des 1,2-Bis(2,2-dibromcyclopropyl)ethans (**36**), dessen C3-C4-Bindungs-länge einen Maximalabstand aller bisher untersuchten Systeme darstellen dürfte. Desweiteren entfällt die in allen anderen Systemen vorhandene „Klammer“ an diesen beiden Kohlenstoff-Atomen. Die größere Beweglichkeit der Dibromcyclopropaneinheiten um zwei bzw. drei sie verbindende Methylengruppen in **36** und **98** könnte vielleicht das Einnehmen einer günstigen Konformation bewirken, die für eine erfolgreiche 1,6- bzw. 1,7-Dehaloge-nierungsreaktion zu **97** bzw. **99** notwendig erscheint.



Schema 33

Skattebøl¹⁷⁾ hatte 1962 schon das Isomerengemisch des 1,2-Bis-2,2-dibromcyclopropyl)ethans (**36**) mit Methylolithium bei verschiedenen Temperaturen (auch bei -78°C) be-handelt und eine Temperaturabhängigkeit der Produktbildung beobachtet. Die Gesamtaus-beute der Reaktion bei -78°C beträgt ca. 80%¹⁸⁾, wobei die beiden isolierten Produkte 2-Methyltricyclo[4.1.0.0^{1,3}]heptan (**100**) und 1,2,6,7-Octatetraen (**101**) im Verhältnis 3:2 anfallen.



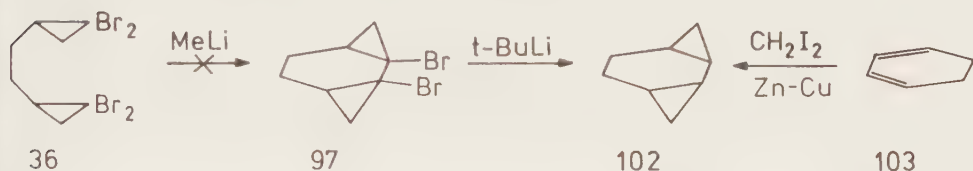
Schema 34

Mit anderen Worten 32% Bisallen **101**, die auf zwei aufeinander folgende Cyclopropylden-Allen Umlagerungen schließen lassen, stehen 48% Tricyclus **100** gegenüber, die durch Addition des mit einem zweiten Moläquivalent generierten Cyclopropyldens auf die schon ausgebildete Alleneinheit zurückzuführen sind.

Um in dieser Reaktion etwa zusätzlich entstandenes Dibromid **97** überhaupt nachweisen zu können, wurde auf unabhängigem Wege die Vergleichsverbindung, das Tricyclo[5.1.0.0.^{2,4}]octan (**102**), synthetisiert.

9.2 Reaktion von 1,2-Bis(2,2-dibromcyclopropyl)ethan (**36**) mit Methyllithium

Das aus der Addition von Bisdibromcarben (CHBr_2 , NaOH, TEBA) an 1,5-Hexadien erhaltene Bisaddukt **36** (Ausbeute: 36%) bestand laut ^{13}C -NMR-Spektrum aus zwei Isomeren (ca. 2:1). Die gaschromatographische Analyse zeigte dagegen, daß **36** als einheitliche Substanz vorlag. Die Umsetzung von **36** mit 2.5 Moläquivalenten Methyllithium bei -78°C in Ether, anschließende Zugabe von *tert.*-Butyllithium und gaschromatographischer Vergleich mit authentischem Material auf Säulen unterschiedlicher Polarität, schlossen die Bildung von **102** auch in geringen Mengen aus.

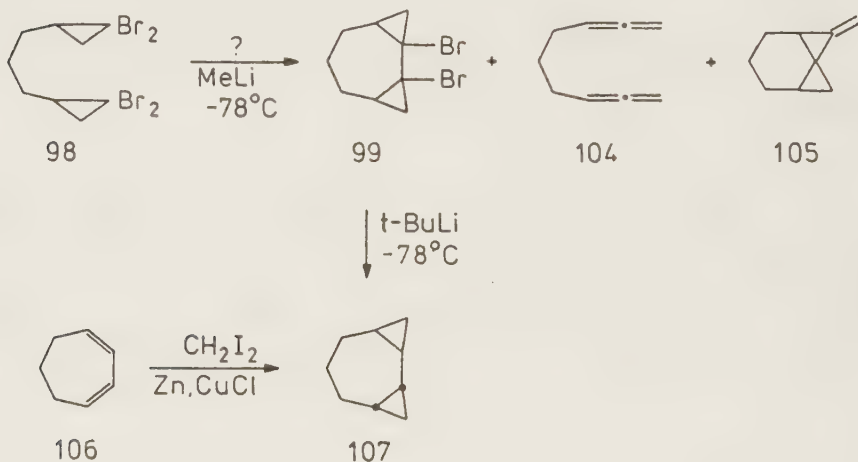


10. Reaktion von 1,3-Bis(2,2-dibromcyclopropyl)propan (98) mit Methyllithium

10.1 Ausgangsbasis der Untersuchungen

In dem abschließend untersuchten Reaktionssystem sollte ein möglicher Einfluß auf die Cyclisierungsreaktion untersucht werden, der durch die gegenüber **36** um eine weitere Methylengruppe verlängerte Kohlenstoffkette und dadurch bedingter größerer Beweglichkeit der beiden terminalen Dibromcyclopropanringe zueinander, hervorgerufen wird.

Bereits 1966 hatte Skattebøl^[8] im Zuge seiner Untersuchungen an verschiedenen Bisdibromcarbenaddukten das 1,3-Bis(2,2-dibromcyclopropyl)propan (**98**) mit Methyllithium bei -78°C umgesetzt und 83% 1,2,7,8-Nonatetraen (**104**) erhalten.

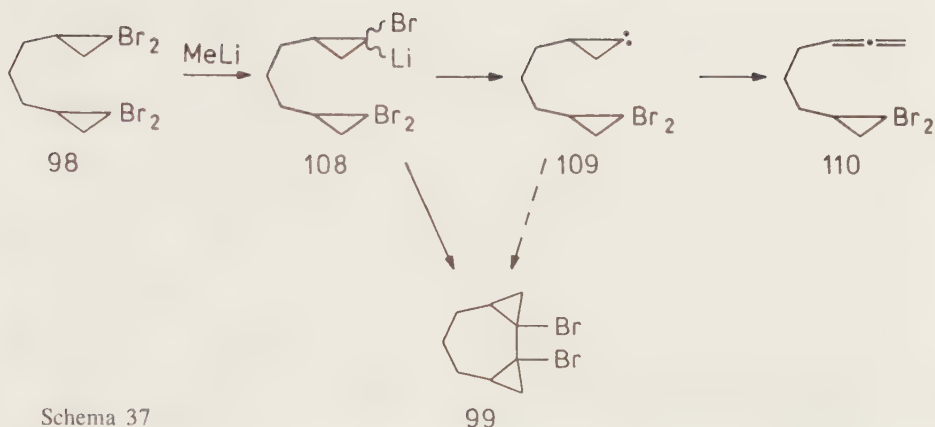


Schema 36

Da bei der Nacharbeitung der Reaktion damit gerechnet werden mußte, eine eventuell entstehende Verbindung **99** bzw. deren Reduktionsprodukt **107** in der Größenordnung von 1% nachweisen zu müssen, wurde auf unabhängigem Weg **107** durch zweifache Cyclopropanierung des 1,3-Cycloheptadiens **106** mit Methyleniodid synthetisiert und als *trans*-Isomeres charakterisiert.^[40]

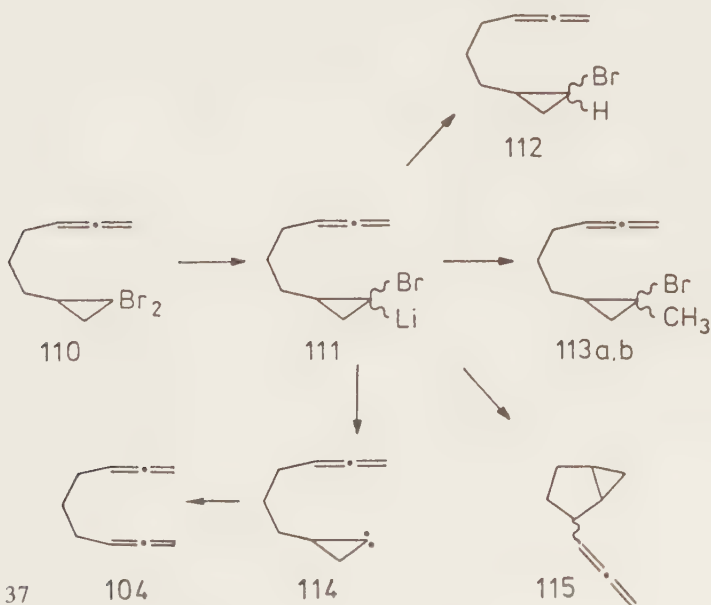
10.2 Reaktion von 1,3-Bis(2,2-dibromcyclopropyl)propan (98) mit Methyllithium

Die Addition von nach der *Doering-Hoffmann* Methode erzeugtem Dibromcarben an 1,6-Heptadien lieferte das Bisaddukt **98**, das laut analytischem GC nur aus einer Komponente bestand, in 38% Ausbeute.



Schema 37

Die Reaktion von 1,3-Bis(2,2-dibromocyclopropyl)propan (**98**) mit 2.5 Moläquivalenten Methyllithium bei -78°C und die nachfolgende gaschromatographische Analyse zeigte die Bildung eines komplexen Produktgemisches aus dreizehn Komponenten an, das weitgehend durch präparative Gaschromatographie in die einzelnen Produkte aufgetrennt werden konnte. Wie erwartet, bildet das 1,2,7,8-Nonatetraen (**104**) mit 54% die Hauptkomponente. Drei Produkte leiten sich vom 1,1-Dibrom-2-(4,5-hexadienyl)cyclopropan (**110**) ab. Zum einen handelte es sich hierbei mit 6% um 1-Brom-2-(4,5-hexadienyl)cyclopropan (**112**) und zum anderen um die beiden isomeren 1-Brom-1-methyl-(4,5-hexadienyl)cyclopropane (**113a**) und (**113b**), die zu 9% bzw. 12% gebildet wurden.



Schema 37

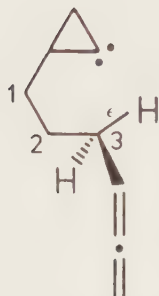
Schwierigkeiten bei der Identifizierung bereiteten zwei Isomere, die im Verhältnis 1.8:12.1 entstanden waren. Die Massenspektren, die jeweils einen M^+ -Peak bei $m/e = 120$ lieferten und die Elementaranalyse des Isomerengemisches, deuteten auf isomere Kohlenwasserstoffe der Summenformel C_9H_{12} hin. IR-, 1H -NMR- und ^{13}C -NMR-spektroskopisch konnte im Isomerengemisch eine Alleneinheit nachgewiesen werden. Im ^{13}C -NMR-Spektrum fiel jeweils ein Signal bei hohem Feld auf ($\delta = 3.5$; isomere Verbindung $\delta = 6.6$), was für das Vorliegen eines Cyclopropanrings spricht. Im Gegensatz zu den schon identifizierten Verbindungen **112** und **113**, die jeweils vier Methylen-Kohlenstoffatome im ^{13}C -NMR-Spektrum bei hohem Feld aufwiesen, konnten für die isomeren Kohlenwasserstoffe nur noch drei Methylengruppen detektiert werden. Alle analytischen Daten sind vereinbar mit der vorgeschlagenen Struktur des 2-(1,2-Propadienyl)bicyclo[3.1.0]hexans (**115**). Eine kleine Probe des mit Methyllithium bei $-78^\circ C$ umgesetzten 1,3-Bis(2,2-dibromcyclopropyl)propan (**98**) wurde anschließend bei dieser Temperatur mit einem Überschuß an *tert*-Butyllithium behandelt und gaschromatographisch untersucht. Auf zwei Säulen unterschiedlicher Polarität war Tricyclo[6.1.0.0^{2,4}]nonan (**107**) zu ca. 1% nachzuweisen, d.h. **99** sollte bei der Reaktion von **98** mit Methyllithium in geringem Ausmaß gebildet worden sein.

10.3 Diskussion der Ergebnisse

Die Produktpalette des 1,3-Bis(2,2-dibromcyclopropyl)propan-Systems (**98**) gestaltete sich somit vielfältiger als angenommen. Eindeutig dominiert die Allenbildung, wie sich am hohen Anteil (54%, rel.) des 1,2,7,8-Nonatetraens (**104**) ablesen läßt. Alle Produkte, außer **99**, enthalten eine Alleneinheit.

Insgesamt kann folgender Reaktionsverlauf formuliert werden. Die Bromlithium-Verbindung **108**, die durch Halogen-Metall Austausch aus 1,3-Bis(2,2-dibromcyclopropyl)cyclopropan (**98**) hervorgeht, bildet durch Lithiumbromid-Abspaltung das Cyclopropyliden **109**, das die Cyclopropyliden-Allen-Umlagerung zu **110** eingeht. Das 1,1-Dibrom-2-(4,5-hexadienyl)cyclopropan (**110**) geht mit einem weiteren Moläquivalent Methyllithium Halogen-Metall Austausch zu **111** ein. Von der lithiumorganischen Verbindung **111** leiten sich **112** und das Isomerenpaar **113a, b** ab. **112** entsteht durch Hydrolyse der Kohlenstoff-Metall Bindung in **111**, **113a** und **b** durch Alkylierung mit im Reaktionsschritt **98** $\rightarrow$ **108** entstehendem Methylbromid. Die lithiumorganische Zwischenstufe **111** bildet nun das Cyclopropyliden **114** aus, das sich einmal durch erneute Cyclopropyliden-Allen-Umlagerung zum 1,2,7,8-Nonatetraen (**104**) und zum anderen durch Insertion in eine der beiden aktivierten C-H Bindungen, die sich α -ständig zur Alleneinheit befinden, stabilisiert.

Betrachtet man Molekül-Modelle, so zeigt sich die Attraktivität für die Insertionsreaktion darin, daß der divalente Kohlenstoff, das Methin-Proton an C-2 des Cyclopropanrings und die drei C-Atome der Kohlenstoffkette C-1, C-2 und C-3 leicht einen Fünfring bilden können, wobei der Carbenkohlenstoff einen offenbar günstigen Abstand für eine 1,5-Insertion in eine der C-H Bindungen des C-3 Kohlenstoffatoms der Seiten-Kette besitzt.



Beispiele für intramolekulare Insertionsreaktionen eines Cyclopropylidens in eine aktivierte ϵ -C-H Bindung unter Ausbildung eines Bicyclo[3.1.0]hexan-Derivats sind in der Literatur^{3a,b, 41)} dokumentiert. Neu ist meines Wissens die Beobachtung einer Insertion eines Cyclopropylidens in eine zu einer terminalen Alleneinheit α -ständigen C-H Bindung unter Ausbildung eines Fünfrings. Eine mögliche Addition des Carbens an die „innere“ Doppelbindung der Alleneinheit **114** $\rightarrow$ **105** konnte nicht beobachtet werden.

Indirekt konnte das gesuchte 1,7-Eliminierungsprodukt, das Dibromderivat des Tricyclo[6.1.0.0^{2,4}]nonans **99** in diesem Reaktionssystem in geringer Menge (ca. 1%) nachgewiesen werden. Unseres Wissens handelt es sich hierbei um das erste Beispiel einer 1,7-Dehalogenierungsreaktion.

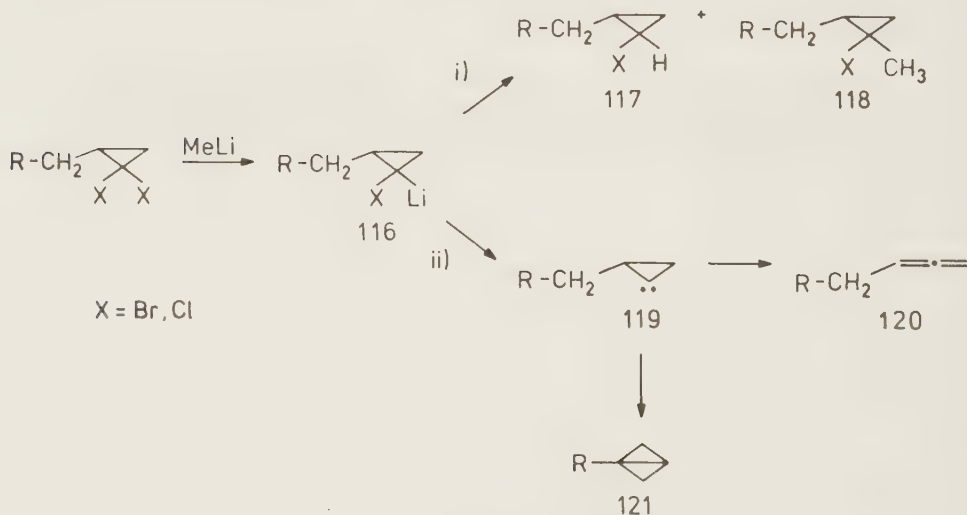
11. Abschließende Diskussion

Im ersten Teil dieser Arbeit beschäftigten wir uns mit Umsetzungen von Alkylhalogeniden mit Alkylolithium-Reagenzien. Der dabei stattfindende Halogen-Metall-Austausch⁴¹⁾ wird im allgemeinen nach Gleichung (a) (s. Schema 39) formuliert.

Schema 39



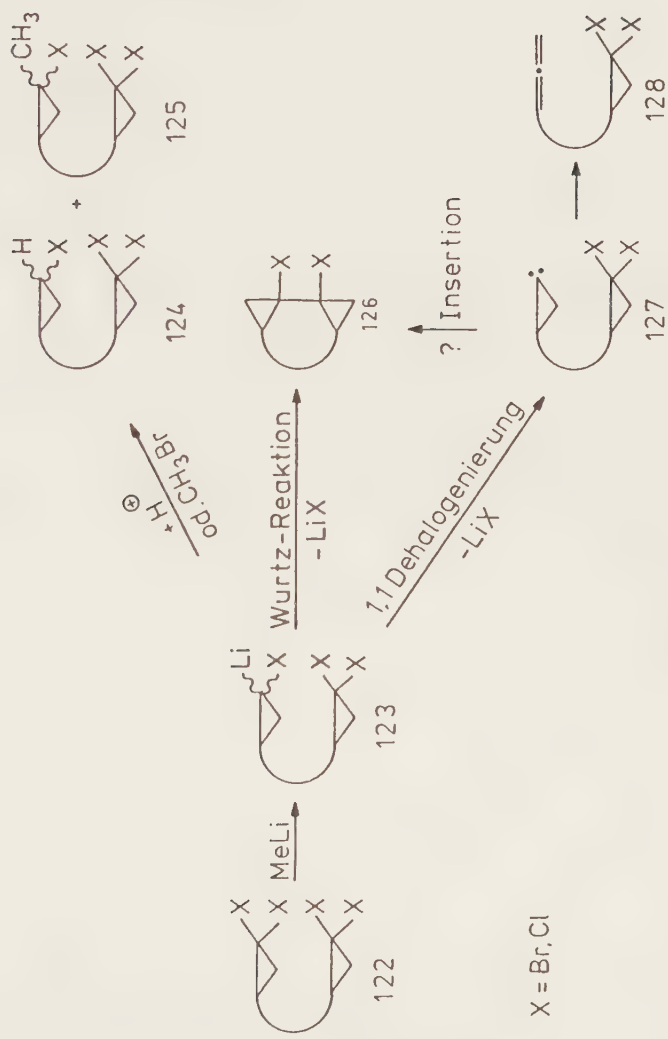
Ein Sonderfall dieser metallorganischen Austauschreaktion ist die *Wurtz-Reaktion*⁴²⁾ (Gleichung b), bei der aus zwei Alkaneinheiten das Kupplungsprodukt R-R resultiert. Woraus darf bei den hier untersuchten geminalen Dihalogenocyclopropanen bei der Umsetzung mit Methyllithium auf die Beteiligung einer metallorganischen Zwischenstufe R-M geschlossen werden?



Schema 40

Intermediäre Halogen-Lithiumcyclopropylorganyle **116** sollten sich an ihren Reaktionsprodukten zu erkennen geben. Produkte des Typs **117** und **118** (Reaktionsweg i; s. Schema 40), die normalerweise nur im untergeordneten Maßstab zu beobachten sind, leiten sich direkt vom Lithiumorganyl **116** ab. Allenbildung zu **120** und Insertionsreaktionen zu **121** sollten dagegen auf eine Beteiligung des Carben(oid)s **119** (Reaktionsweg ii) zurückzuführen sein.

Schema 41



Die vicinalen Dihalotricyclen **126** könnten einmal durch *Wurtz*-Reaktionen in **123** resultieren. Die Besonderheit hierbei ist, daß bei den untersuchten Bisdihalogenycyclopropylcarbenaddukten vom Typ **122**, die mit Methyllithium in die entsprechenden Lithiumorganyle **123** übergeführt werden, intramolekulare *Wurtz*-Reaktionen ablaufen müßten. Zum anderen könnten sich Produkte vom Typ **126** auch von Carben(oid) **127** ableiten. Dabei müßte sich ein Cyclopropyliden(oid) **127** in eine der beiden Kohlenstoff-Halogen-Bindungen des zweiten intakten Cyclopropanrings einschieben.

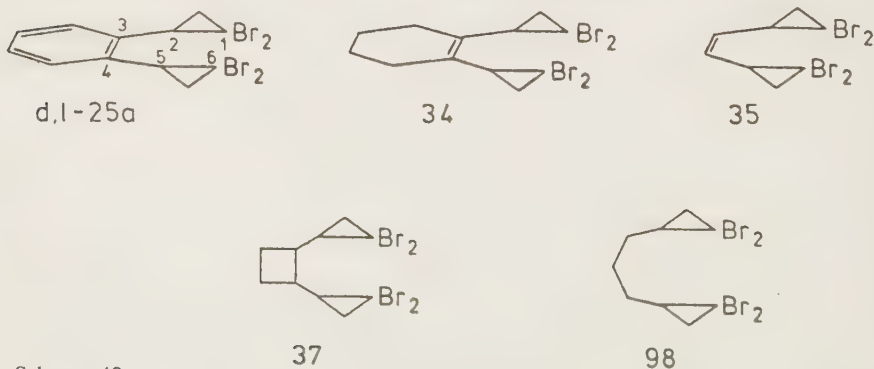
Diese einfachen mechanistischen Vorstellungen wurden experimentell an Bisdihalogenycyclopropan-Verbindungen vom Typ **122** überprüft. So beobachteten wir bei der Umsetzung des 1-(2,2-Dibromcyclopropyl)-2-(2,2-dichlorcyclopropyl)benzols (**32**), des 1-(2,2-Dibromcyclopropyl)-2-(2-bromcyclopropyl)benzols (**33**) und des 1,3-Bis(2,2-dibromcyclopropyl)propane (**98**) mit Methyllithium die entsprechenden Folgeprodukte **124** der Zwischenstufe **123**. Ein Beispiel für die Entstehung von **125**, das auf die Alkylierung des Lithiumorganyls **123** mit Methylbromid zurückzuführen ist, fanden wir bei der Umsetzung des 1,3-Bis(2,2-dibromcyclopropyl)propane (**98**) mit Methyllithium.

Es wurden mannigfaltige Beispiele für Reaktionsweg ii (s. Schema 40), der mit der Reaktionsfolge **123** → **127** in Schema 41 identisch ist, gefunden.

Jegliche Allenbildung von Produkten des Typs **128** dürfte auf eine Beteiligung des Carben(oid)s **127** zurückzuführen sein. Bei der Umsetzung des 1,3-Bis(2,2-dibromcyclopropyl)propane (**98**) mit Methyllithium wurde darüberhinaus auch das Insertionsprodukt **115** isoliert, das sich ebenfalls von einem Cyclopropyliden(oid) **127** ableiten läßt.

Wie sieht es nun mit der Bildung der Produkte vom Typ **126** aus?

Die beiden möglichen Reaktionswege **123** → **126** (*Wurtz*-Reaktion) oder **127** → **126** (Insertionsreaktion) konnten experimentell nicht unterschieden werden, da die Reaktion erstaunlicherweise mit Substraten, die unterschiedlich halogensubstituierte Cyclopropanringe aufwiesen, nicht ablief.



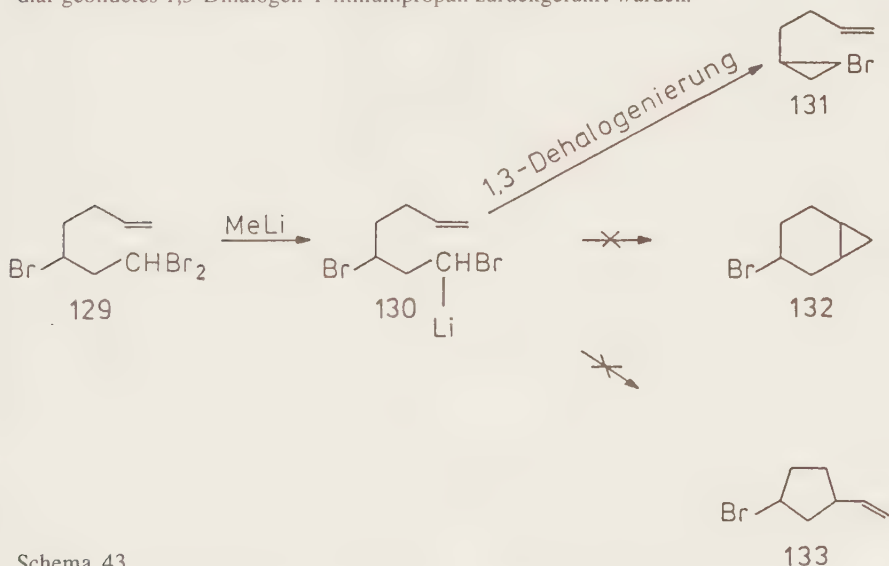
Schema 42

Die in unserer Arbeitsgruppe durchgeführten Experimente zeigten Ringschlußprodukte vom Typ **126** in den Reaktionen von **25a**, **35** und **98** an. Die Ringschlußprodukte, die sich von **35** und **98** ableiten, konnten allerdings nur indirekt nachgewiesen werden, während die Dehalogenierungsreaktion beim *d,l*-Isomeren **25a** auch präparativ nützlich ist (Ausb. 60%). Der augenscheinliche Widerspruch, daß im Fall **35** ein Ringschlußprodukt

(Ausb. 1%) gefunden wurde, beim strukturell eng verwandten **34** aber nicht, könnte darauf zurückzuführen sein, daß die dem *anti*-Tricyclo[5.1.0.0^{2,4}]oct-5-en (**73**) entsprechende Vergleichsverbindung hier nicht zu Verfügung stand. Weiterhin dürfte die Tatsache, daß bei der Umsetzung von **34** mit Methyllithium das nicht durch HPLC trennbare Isomerengemisch eingesetzt werden mußte, das Auffinden des 1,6-Dehalogenierungsprodukts **80** durch die erhöhte Anzahl der resultierenden Reaktionsprodukte erschweren. Die beiden zuletzt genannten Gründe, das Fehlen der benötigten Vergleichsverbindung und/oder der Einsatz des Isomerengemischs, sind auch auf die anderen hier diskutierten Reaktionssysteme anwendbar, in denen keine Produkte einer 1,6-Dehalogenierungsreaktion **122** $\rightarrow$ **126** nachgewiesen werden konnten.

Eine Abhängigkeit der 1,6-Dehalogenierungsreaktion **122** $\rightarrow$ **126** von der Länge der „zentralen“ C3-C4-Bindung konnte nicht festgestellt werden. Es wurden Reaktionssysteme mit Einfachbindungen, mit Aromaten- und mit Doppelbindungen für die Experimente herangezogen.

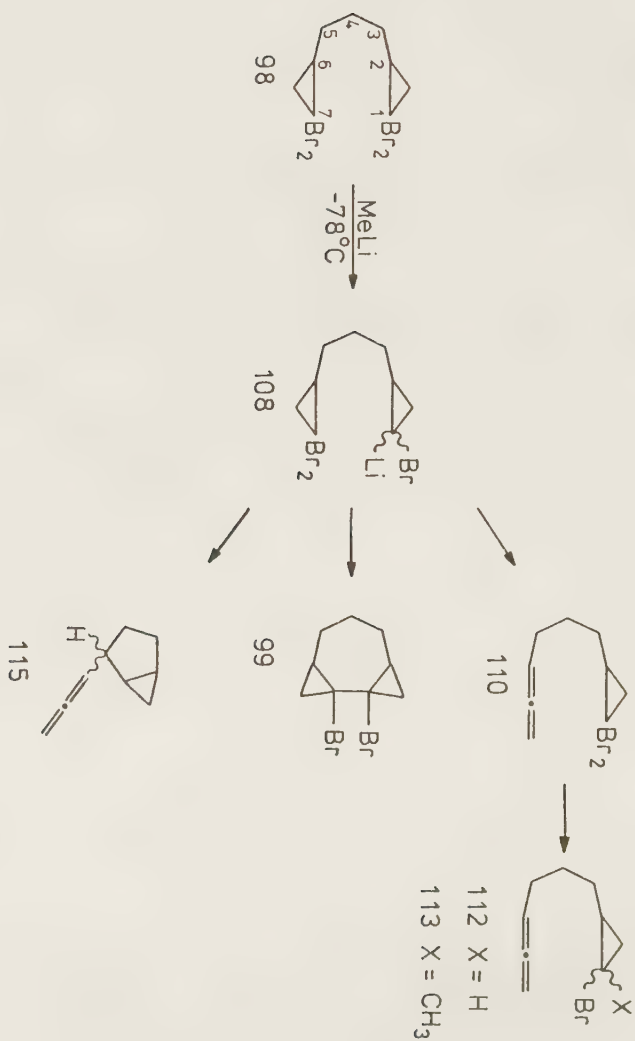
Bereits 1963 untersuchten *Kirmse* und *von Wedel*⁴³⁾ die Reaktion von 1,1,3-Trihalogenpropanen mit Methyllithium. Dabei erhielten sie 1-Halogencyclopropane, die auf ein intermediär gebildetes 1,3-Dihalogen-1-lithiumpropan zurückgeführt wurden.



Schema 43

Um einen tieferen Einblick in den Mechanismus zu gewinnen, setzten sie das 5,7,7-Tribromhept-1-en (**129**) (s. Schema 43) mit Methyllithium um, damit eventuell zur Cyclopropanringbildung (1,3-Dehalogenierungsreaktion) auftretende konkurrierende Reaktionen festgestellt werden konnten. Die Autoren erhielten lediglich das durch eine 1,3-Dehalogenierungsreaktion gebildete Cyclopropanderivat **131**. Eine mögliche intramolekulare Addition des aus der metallorganischen Zwischenstufe **130** durch Lithiumbromid-Abspaltung resultierenden Carben(oid)s an die Doppelbindung zu **132** oder das Insertionsprodukt **133**, konnten nicht beobachtet werden.

Schema 44



Untersuchungen am 1,3-Bis(2,2-dibromcyclopropyl)propan (**98**) dagegen zeigen, daß offenbar die in Schema 44 formulierten konkurrierenden Reaktionen ablaufen. So entstehen durch Cyclopropylden-Allen-Umlagerung die Produkte **112** und **113**. **115** wird durch eine 1,5-Insertion in die „allenyischen“ Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungen gebildet. Der Tricyclus **99** ist dagegen auf eine neuartige 1,7-Dehalogenierungsreaktion $98 \rightarrow 99$ zurückzuführen.

Die in dieser Arbeit zusammengetragenen experimentell gewonnenen Befunde an Modellverbindungen, die eine mögliche 1,6- bzw. 1,7-Dehalogenierungsreaktion eingehen können, sind wahrscheinlich auf eine gemeinsame metallorganische Zwischenstufe **123** zurückzuführen. Cyclisierungsprodukte vom Typ **126** dürften über einen Mechanismus, der einen Sonderfall der *Wurtz*-Reaktion darstellt, zu formulieren sein. Zur Klärung der mechanistischen Details der vorgestellten neuartigen 1,6- bzw. 1,7-Dehalogenierungsreaktionen sind allerdings weitere Experimente unerlässlich.

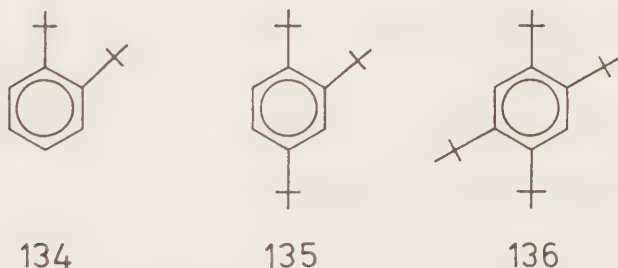
B.

**Zur Existenz von
Dicyclopropa[*a,c*]naphthalin**

1. Einleitung

Seit ca. 1930⁴⁴⁾ beschäftigen sich sowohl Theoretiker als auch auf dem Gebiet der präparativen organischen Chemie tätige Chemiker mit der Frage, in wieweit ein benzoides Bindungssystem deformiert werden kann, ohne daß es seine aromatischen Eigenschaften aufgibt. Hierzu wurden die mannigfaltigsten Experimente und theoretische Studien durchgeführt. Anhand von drei Beispielen soll ein Einblick in die Thematik vermittelt werden.

Benzol wurde mit zwei, drei und vier *ortho*-ständigen, raumerfüllenden *tert*.-Butylgruppen versehen.⁴⁵⁻⁴⁷⁾

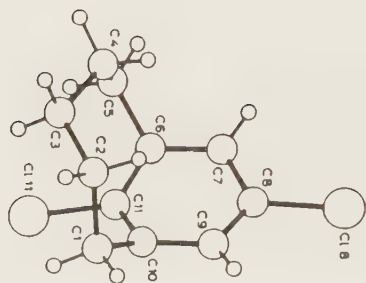


Schema 45

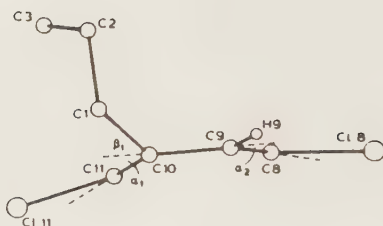
Die durch die *di*-, *tri*- oder *tetra*-Substitution verursachten Spannungsenergien E_s betragen für **134** und **135** ca. 22 kcal/mol⁴⁸⁾, für **136** ca. 30 kcal/mol⁴⁹⁾. Diese ermittelten Zahlenwerte für die Spannungsenergien der Verbindungen **134**, **135** und **136** lassen beträchtliche Auswirkungen auf den aromatischen Kern vermuten. So könnte durch die benachbarten, sperrigen *tert*.-Butylgruppen eine Abweichung von der planaren, hexagonalen Konfiguration oder eine Verzerrung in der Ebene — verursacht durch Bindungsfixierung — bewirkt werden. Dies könnte mit dem Verlust der charakteristischen aromatischen Eigenschaften verbunden sein.

Eine Kristallstrukturanalyse von **136**⁴⁹⁾ ließ keine signifikante Abweichung von der Planarität erkennen. Stattdessen wurden erhebliche Bindungswinkeldeformationen und die Verlängerung des C-C Abstandes Aromat—*tert*.-Butyl-Gruppe beobachtet. Insgesamt treten bei **134**–**136** jedoch keine durch Ringspannung bedingten anomalen Bindungsverhältnisse auf.

Das zweite Beispiel stammt aus der Cyclophan-Reihe. *Bickelhaupt* und Mitarbeiter stellten 1984 das 8,11-Dichlor[5]metacyclophan her, das laut Röntgenstrukturanalyse eine Art „boot“-Konformation einnimmt. Die Abweichung von der Planarität beträgt in diesem Fall 26.8° (Bug- und Heckwinkel). Trotzdem liegen auch hier keine lokalisierten π -Bindungen vor. So bewegen sich die Bindungslängen mit 1.393 Å in einem für Benzol typischen Bereich.



Mittlere arom. Bindungslänge
 $1.393 \pm 0.007 \text{ \AA}$



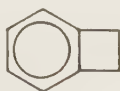
$\alpha_1 = 26.8^\circ$
 $\alpha_2 = 12^\circ$

Abb. 4: Kristallstrukturanalyse von 8,11-Dichlor[5]metacyclophan.⁵⁰⁾

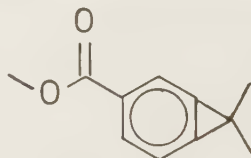
Die dritte Gruppe stellen die mit kleinen Ringen ($n=1,2$) anellierte Aromaten dar. Schon 1941 gelang *Lothrop*⁵¹⁾ die Synthese des Biphenylens (**137**).



137



138



139

Schema 46

Fünfzehn Jahre später synthetisierten *Cava* und *Napier*⁵²⁾ das erste Benzocyclobuten (**138**). Es bedurfte fast weiterer zehn Jahre bis *Aner*⁵³⁾ mit **139** das erste Derivat des Benzocyclopropens vorstellte.

Tabelle 2 gibt einen Überblick über die bis heute in der Literatur beschriebenen, unsubstituierten *mono*-, *di*- und *tri*-substituierten Cyclopropa- und Cyclobutabenzole und ihrer höheren Homologen. In Tabelle 3 sind die in Tabelle 2 noch fehlenden Moleküle aufgeführt. Es handelt sich hierbei um gescheiterte Synthesversuche bzw. um bislang nicht bekannte Verbindungen.

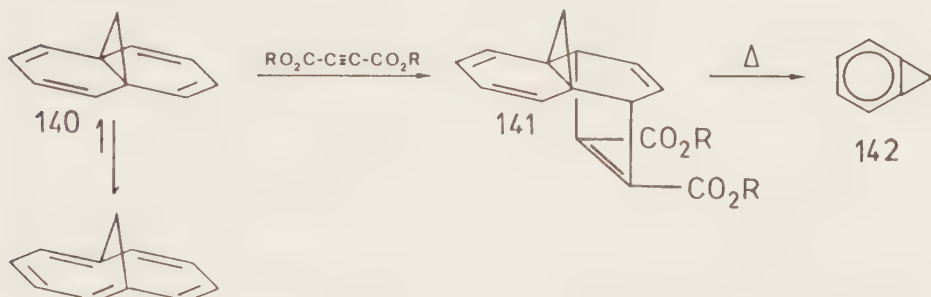
Generell lassen sich drei Syntheserouten für Benzocyclopropene und Analoga aufzeichnen.

1) Methode nach *Vogel*⁵⁶⁾

Eine elegante Synthesesequenz (hier am Beispiel des Benzocyclopropens (**142**) demonstriert), die eine *Diels-Alder*-Addition von Acetylendicarbonsäuremethylester an

1,6-Methano-[10]annulen (**140**) mit anschließender Retro-*Diels-Alder*-Reaktion (*Alder-Rieckert-Spaltung*) von **141** zum Inhalt hat. Nach dieser Methode gelang auch die Synthese der angularen Verbindung **146** (s. Tab. 2)

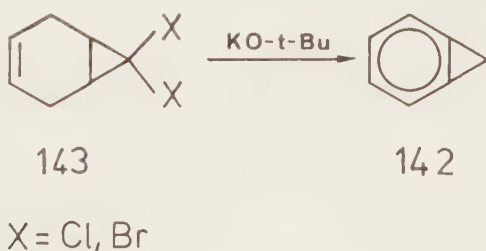
Schema 47



2) Methode nach Billups⁶⁷⁾

Aus Dihalogenocyclopropanen vom Bicyclo[4.1.0]hept-3-en Typ **143** wird unter stark basischen Reaktionsbedingungen Halogenwasserstoff eliminiert. Diese Methode wird häufig angewendet, da die benötigten Ausgangsstoffe allgemein gut zugänglich sind. Sie versagt allerdings bei der Synthese von Verbindungen mit angular anellierten Dreiringen (siehe z.B d, f und g in Tab. 3)

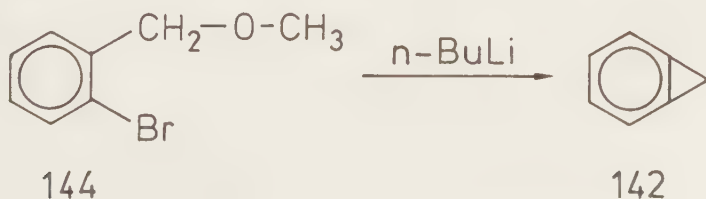
Schema 48



3) Methode nach Radlick⁶⁸⁾

Benzylmethylether des Typs **144** werden mit *n*-Butyllithium in Benzocyclopropen (**142**) übergeführt.

Schema 49



Tab. 2: Überblick über die bis heute in der Literatur erwähnten unsubstituierten mono-, di- und trisubstituierten Cyclopropa- und Cyclobutabenzole und ihre höheren Homologen

		Sdp./°	Smp./°C		Lit.
a		35/30 Torr			54)
	142				
b				blaßgelbliches Öl	55)
c				farblose Flüssigkeit	55)
	175				
d		150/748 Torr			52)
	138				
e			36-36.5		56)
	168				
f			100-101		56b; 57)
	164				
g			141-142		58)
	169				
h			86-87		59)
i			19-20	explosiv	60)
	146				
j			84.5-86		61)
k			132-133	explosiv schlagempfindlich	62)
	167				

l		144-146	
m	 170	Zersetzung bei -60°C	63)
n			64)
o			65)

Tab. 3: Gescheiterte oder noch nicht in der Literatur beschriebene Syntheseveruche

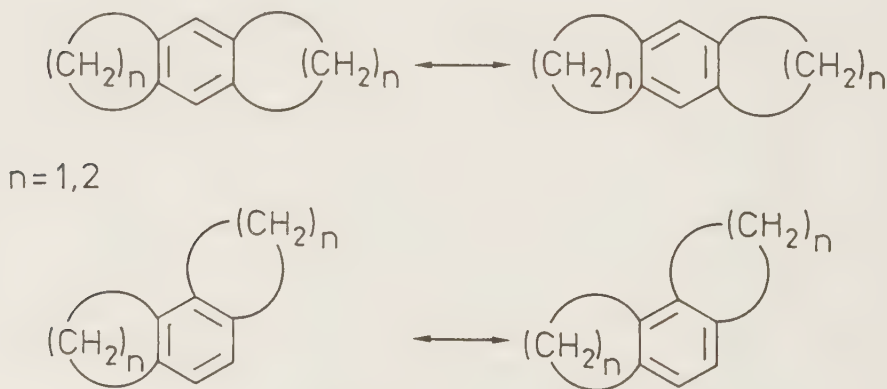
a	 148	70; 71)
b	 147	70)
c	 171	
d	 172	55)
e	 145	d.A.
f	 173	55)
g	 174	55)

Wie aus Tabelle 2 ersichtlich, sind die möglichen Kombinationen in der Reihe der mit Cyclobutanringen versehenen Benzolring-Systeme herstellbar. Tricyclobutabenzol⁵⁸⁾ ist eine völlig stabile Verbindung. Bei thermischer Belastung tritt Zersetzung erst oberhalb von 325 °C auf. Im Gegensatz dazu, existiert von den vier entsprechenden mit einem Cyclopropanring angegliederten Benzolen **142**, **147**, **148** und **171** gegenwärtig nur das Benzocyclopropen (**142**). In der Reihe der Cyclopropanaphthaline gibt es bis heute drei Vertreter und zwar das Cyclopropa[*a*]⁶⁰⁾, das Cyclopropa[*b*]-⁵⁸⁾ und das Dicyclopropa[*b,g*]-naphthalin⁶²⁾ (i, h und k, s. Tab. 2), wobei i und k explosive Eigenschaften aufweisen. Ihre Neigung zum spontanen Zerfall darf als ein Hinweis auf die in diesen Systemen vorhandene Ringspannung gedeutet werden.

Ein benzoanelliertes i (Tab. 2) stellt das Cyclopropa[l]phenanthren m⁶³⁾ dar, das sich bereits in Lösung bei -60°C zersetzt und nur bei dieser Temperatur ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte.

Allgemein läßt sich folgendes feststellen: linear verknüpfte Cyclopropane sind stabiler und auch leichter herstellbar als ihre angularen Analoga.

Schema 50

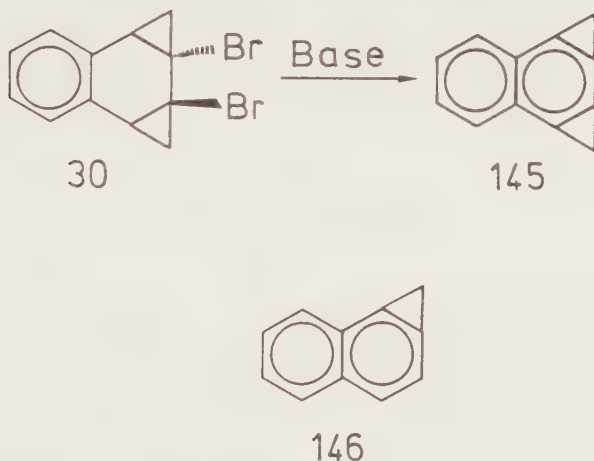


Bei linearer Verknüpfung zweier Kleinringe am Benzolring sind die *Kekulé*-Strukturen bei symmetrischer Substitution identisch, bei der angularen dagegen nicht (s. Schema 50). Letzteres sollte auch Gültigkeit haben für Tricyclopropa- und Tricyclobutabenzole.

Einige Syntheseveruche hatten zum Ziel, durch Angliederung von einem oder mehreren Drei- oder Vierringen an das aromatische Ringsystem und die dadurch hervorgerufenen Ringspannungen signifikante Anomalitäten in der Elektronenverteilung des $[4n+2]$ -Perimeters herbeizuführen. Weiterhin wurde versucht, Anhaltspunkte dafür aus Vergleich der UV-, ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren, aus Kristallstrukturanalysen und aus chemischen Umsetzungen dieser gespannten Spezies abzuleiten. Die Bindungsverhältnisse der Cyclopropa- und Cyclobutarene sind bis heute weitgehend noch nicht bis ins Detail verstanden. So fehlen experimentelle Daten wie Verbrennungsenthalpien, Hydrierwärmen und aus Kristallstrukturbestimmungen abgeleitete Elektronendichteverteilungen.

2. Problemstellung

Im Rahmen dieser Arbeit sollte ausgehend vom im ersten Teil (s. Kap. 3.3) synthetisierten benzoanellierten *r*-1, *r*-2-Dibromtricyclo[5.1.0.0^{2,4}]oct-5-en (**30**) der Versuch unternommen werden, durch zweifache 1,2-Eliminierung das benzoanellierte Dicyclopropa[*a,c*]benzol (**145**) zu erzeugen. Bei **145** handelt es sich um das erste Beispiel eines Aromaten, der zwei Cyclopropanringe am gleichen aromatischen Ring aufweist.



Schema 51

Dicyclopropa[*a,c*]naphthalin (**145**) enthält als Teilstruktur die thermisch labile Verbindung **146**.

Versuche, die Dicyclopropabenzole **147** und **148** zu synthetisieren, schlugen bisher fehl.^{70,71)} Es entstanden entweder hauptsächlich Polymerprodukte neben wenig umgelagerten Verbindungen⁷⁰⁾, bzw. die beabsichtigte Reaktion nahm einen völlig anderen Verlauf.⁷¹⁾ Offenbar deuten die Versuche zur Erzeugung dieser Dicycloproparene bereits die Grenzen der Existenz aromatischer Verbindungen an.

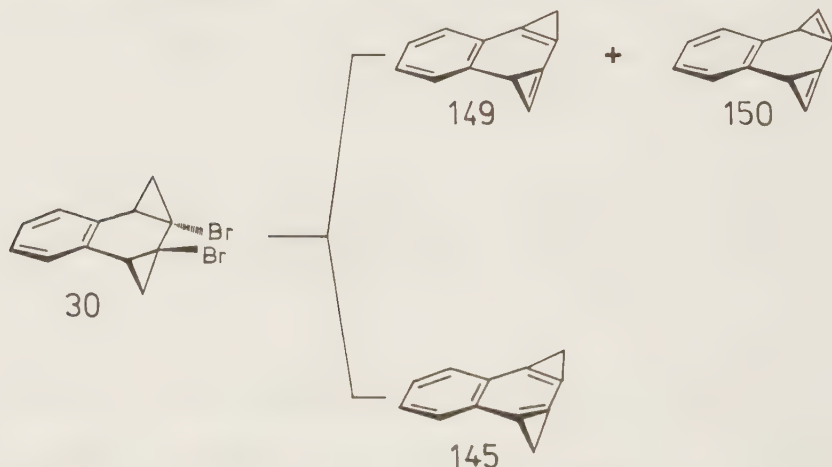


Schema 52

3. Erzeugungs- und Abfangversuche von Dicyclopropa[*a,c*]naphthalin

3.1 Ausgangsbasis der Untersuchungen

Die Aufgabe bestand nun darin, mit Hilfe einer geeigneten Base eine zweifache Bromwasserstoff-Eliminierung in **30** einzuleiten. Die Base sollte bevorzugt das benzyliche, tertiäre Proton im Dibromid **30** abstrahieren und unter Bromidabspaltung das Dicyclopropa[*a,c*]naphthalin ausbilden. Darüberhinaus mußte auch mit der Entfernung eines oder zweier geminaler Cyclopropanprotonen gerechnet werden. Dies würde zur Ausbildung einer bzw. zweier „exocyclischer“ Doppelbindungen im Cyclopropanring, die nicht mit dem Benzolring in Konjugation stehen, führen. Die exocyclischen Cyclopropene in **149** und **150** sollten darüberhinaus befähigt sein, durch Ringöffnung Vinylcarbene zu generieren.⁷²⁾



Schema 53

In der Literatur findet man zahlreiche Beispiele für 1,2-Dehalogenierungsreaktionen, die mit Kalium-*tert*.-butylalkoholat als Base in Tetrahydrofuran mit zufriedenstellenden Ausbeuten abliefen.

3.2 Umsetzung von *r*-1,*t*-2-Dibrom-5,6-benzotricyclo[5.1.0.0^{2,4}]oct-5-en (**30**) mit Kalium-*tert*.-butylalkoholat

Bei der Behandlung von **30** mit 7.5 Moläquivalenten Kalium-*tert*.-butylalkoholat in Tetrahydrofuran (THF) bei 20°C konnte nach dreißig bis vierzig Minuten trotz vollständigen Umsatzes (GC-Analyse) keine Verbindung isoliert werden. Bereits kleine Zusätze von Dimethylsulfoxid (DMSO), Kronenether (18-Krone-6) oder Furan zum THF wirkten sich reaktionsbeschleunigend aus. In einer 1:1 Mischung aus DMSO/THF und 2.4 Moläquivalenten Base war nach 6 Minuten bei Raumtemperatur kein Ausgangsmaterial **30** mehr nachzuweisen. Ein definiertes Produkt konnte jedoch auch unter diesen Bedingungen nicht isoliert werden.

3.3 Versuche, die Reaktion **30** $\rightarrow$ **145** ^1H - und ^{13}C - NMR-spektroskopisch zu verfolgen

Es wurde daraufhin versucht, die Reaktion **30** $\rightarrow$ **145** ^1H - und ^{13}C - NMR-spektroskopisch im Temperaturintervall von +20 bis -70°C zu verfolgen, wobei man die Reaktionsbedingungen im NMR-Röhrchen nachstellte. Als Lösungsmittel diente THF- d_6 , als Reaktionsbeschleuniger Kronenether.

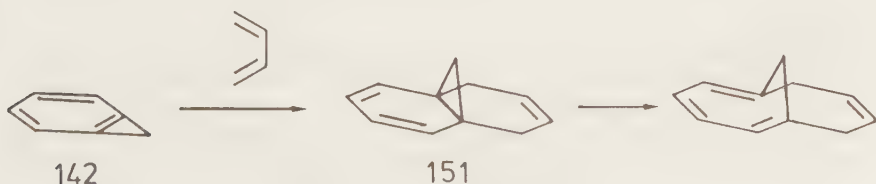
Bei Temperaturen unter -20°C nahm die Löslichkeit des NMR-Röhrcheninhalts entschieden ab, und man erhielt eine viskose, heterogene Mischung. Deuterte Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische, die bei den verwendeten Temperaturen genügend Kalium-*tert*-butylalkoholat in Lösung bringen und nicht mit der Base reagieren wurden ebenso wenig gefunden wie andere Basen, die auch 1,2-Eliminierungen in **30** ermöglichen. Weder bei Raumtemperatur noch bei -70°C konnten signifikante Signale beobachtet werden.

3.4 Abfangversuche von Dicyclopropa[*u,c*]naphthalin

3.4.1 Ausgangsbasis der Untersuchungen

Als ein Ausweg blieb die Möglichkeit bestehen, mit einem geeigneten Abfänger das Intermediat **145** in der durch Kalium-*tert*-butylalkoholat initiierten Reaktion nachzuweisen. Ein zu Beginn dieses Kapitels vorgestelltes thermisch labiles Cycloproparen-System (Tab. 2: m) konnte mit Furan als *Diels-Alder*-Addukt abgefangen werden.⁶³⁾ In Anbetracht der im Vergleich zu diesen Verbindungen für das Zielmolekül **145** erwarteten noch größeren Instabilität, empfahl sich von vorneherein als Dien anstelle von Furan, das reaktivere 1,3-Diphenylisobenzofuran (DPIBF) einzusetzen. Bei einer Reaktion sollten gut auskristallisierende, stabile Produkte entstehen.

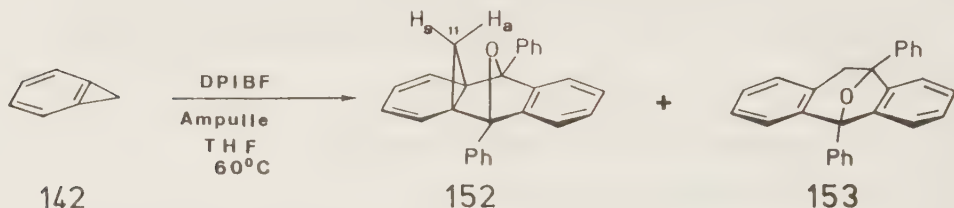
Reaktionen von Cycloproparenen mit 1,3-Diphenylisobenzofuran (DPIBF) sind bislang noch nicht in der Literatur beschrieben. Es ist dagegen bekannt, daß zum Beispiel Benzocyclopropen (**142**) als Dienophil nur in Reaktionen mit inversem Elektronenbedarf reagiert^{66b)}. So gelingt die [4+2]-Cycloaddition glatt bei Raumtemperatur mit 1,2,4-Triazin⁷⁵⁾, die mit elektronenziehenden Gruppen substituiert sind, während unter diesen Bedingungen mit 1,4-Diphenyl-1,3-butadien keine Umsetzung erfolgt. Setzt man dagegen Benzocyclopropen (**142**) mit großem Überschuß an Butadien im Einschlußrohr bei 80°C (Reaktionszeit 40 Stunden) um^{66b)}, so läßt sich das formale *Diels-Alder*-Addukt **151** nun zu 6% isolieren.



Schema 54

3.4.2 Umsetzung von Benzocyclopropen mit Diphenylisobenzofuran

Um einen Hinweis dafür zu bekommen, ob es überhaupt sinnvoll ist, Diphenylisobenzofuran als Abfänger für die gesuchte Spezies **145** zu benutzen, wurde Benzocyclopropen (**142**) mit einem 2.5fachen Überschuß an DPIBF 113 h bei Raumtemperatur in einem 1:1 Gemisch aus DMSO/THF gerührt. Nach HPLC-Trennung konnten zwei Produkte im Verhältnis 5:1 isoliert werden. Im Einschlußrohr bei 60°C und einer Reaktionsdauer von 15 Stunden werden **152** und **153** in 54% Ausbeute (**152**:**153** = 2:1) gebildet. Unter diesen Reaktionsbedingungen ist **152** stabil.



Schema 55

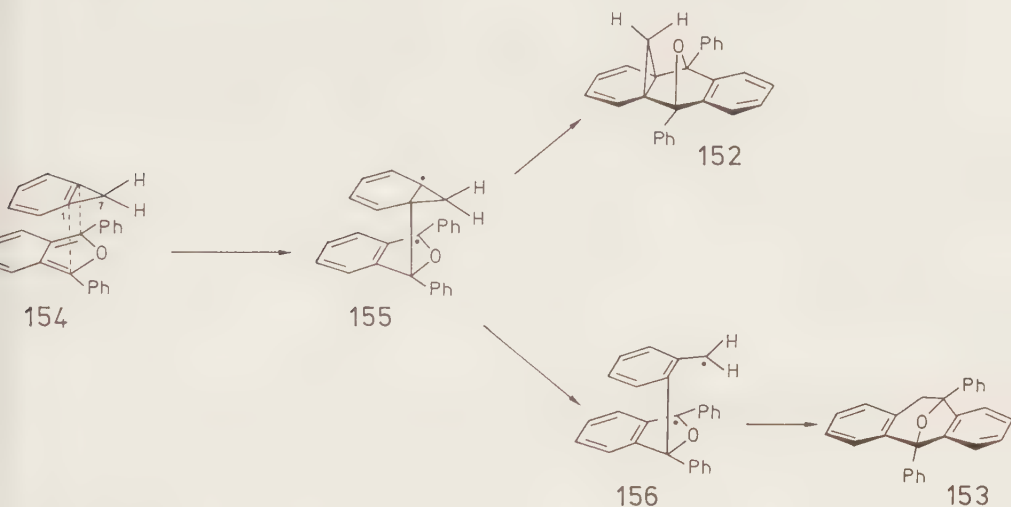
Die Analyse der spektroskopischen Daten zeigte die Entstehung des *Diels-Alder*-Adduktes **152** an. Die gemessene ^{13}C - ^1H -Kopplungskonstante an C-11 von 164 Hz läßt auf die Anwesenheit eines Cyclopropanrings und damit einer intakten Norcaradien-Einheit schließen.

Die stereochemische Zuordnung, ob es sich bei **152** um das *exo*- oder das *endo*-Additionsprodukt handelte, ließ sich aus der chemischen Verschiebung der Methylenprotonen an C-11 ableiten. Das zur Norcaradieneinheit *anti*-ständige Proton H-11a erfährt durch das Sauerstoffatom bedingt eine Entschirmung ($\delta = 3.15$), während Proton H-11s bei $\delta = 0.55$ registriert wird. Diese chemischen Verschiebungen stehen nur mit dem erwarteten *endo*-Addukt **152** in Einklang. Bei der Umsetzung von **142** mit DPIBF könnte es sich danach um die erste *Diels-Alder*-Addition mit "normalem" Elektronenbedarf eines Cycloproparens handeln.

Die Aufklärung der zweiten Komponente bereitete dagegen wegen der anfangs zur Verfügung stehenden geringen Substanzmengen Schwierigkeiten. Das Massenspektrum zeigt ein Isomeres des *Diels-Alder*-Produktes **152** an. Im ^1H -NMR-Spektrum beobachtete man jeweils bei $\delta = 3.32$ und $\delta = 3.8$ ein Dublett (AB-System) mit einer Kopplungskonstanten von -16.5 Hz. Bei tiefem Feld ($\delta = 6.93$ -7.89) sind Signale von aromatischen Protonen zu erkennen.

Im Unterschied zum *Diels-Alder*-Addukt **152** enthält **153** im ^{13}C -NMR-Spektrum nur ein einziges Hochfeld-Signal bei $\delta = 37.7$ (t). Das Fehlen eines Signals im Bereich von 15-25 ppm, läßt auf einen nicht erhalten gebliebenen Cyclopropanring im Benzocyclopropen schließen. Das Signal bei $\delta = 84.8$ (s) spricht für ein Kohlenstoffatom (vgl. $\delta = 89.95$ für C-5 bzw. C-10 in **152**), das sich in unmittelbarer Nachbarschaft zu einem Sauerstoffatom und einem Benzolring befindet. Der zweiten Komponente kommt die Struktur **153** zu.

Wie kann die Bildung der bei der Reaktion von Benzocyclopropen (**142**) mit DPIBF entstehenden Produkte **152** und **153** erklärt werden? Während das Hauptprodukt **152** aus einer $[4+2]^*$ - bzw. $[8+2]$ -Cycloaddition von DPIBF hervorgehen kann, erscheint eine entsprechende Addition des Abfängers an die C1-C7-Bindung von Benzocyclopropen (**142**), d.h. unter Beteiligung zweier Elektronen der σ -Bindung und direkter Bildung von **153**, weniger wahrscheinlich. Meines Wissens findet sich auch kein Beispiel für eine $[4\pi_s + 2\sigma_s]$ -Cycloaddition in der Literatur.



Schema 56

Eine Möglichkeit, die Bildung von **153** zu erklären, ist nachstehend aufgezeigt: Aus sterischen Gründen erfolgt die Annäherung von Benzocyclopropen (**142**) an DPIBF, wie in Schema 56 abgebildet, wobei die H-Atome an C-7 und das Sauerstoffatom des Abfängers sich auf der gleichen Seite befinden. Nach Ausbildung einer Bindung resultiert ein hochstabilisiertes Radikal **155**. Das Pentadienyl-Cyclopropyl-Radikal in **155** lagert sich unter Freisetzung der Spannung des Cyclopropanrings in das in **156** strukturell integrierte Benzylradikal um. Die Rekombination in **156** liefert **153**. Durch Bindungsbildung in **155** entsteht **152**. Eine Rotation in **155** um die die Molekülhälften verbindende C-C-Bindung kann nicht zu einem **152** entsprechenden *exo*-Addukt führen, das experimentell auch nicht gefunden wurde.

* Im Prinzip sind auch Cycloadditionen vom Typ $[6+4]$ bzw. $[6+8]$ zu diskutieren. Von den beiden möglichen Kekulé-Formen des Benzocyclopropens (**142**), (**142a**) bzw. (**142b**), scheint in den bislang bekannten Reaktionen hauptsächlich (**142a**) involviert zu sein.



142 a



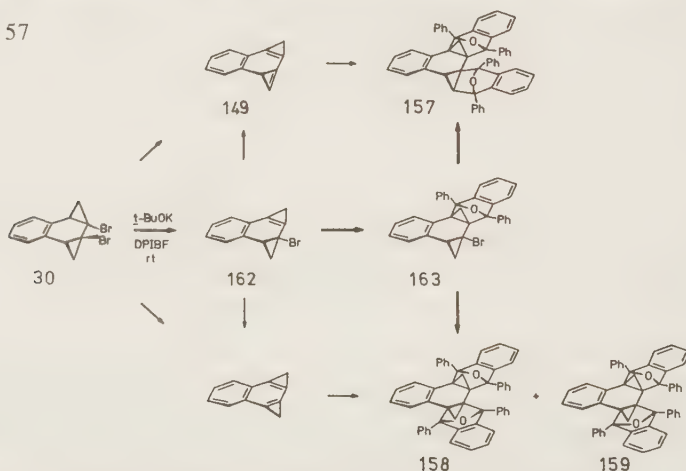
142 b

Während bei der Reaktion von Benzocyclopropen (**142**) mit DPIBF das Verhältnis von **152:153** bei Raumtemperatur ca. 5:1 beträgt, ist es bei 60°C im Einschlußrohr auf 2:1 abgesunken. Die bei dieser Temperatur zur Verfügung stehende höhere Energie begünstigt die Reaktion, die augenscheinlich eine größere Aktivierungsenergie benötigt.

3.4.3 Erzeugungs- und Abfangversuche von Dicyclopropa[*a,c*]naphthalin in Gegenwart von Diphenylisobenzofuran

Durch diese Ergebnisse ermutigt, wurde Dibromid **30** in Gegenwart eines neunfachen molaren Überschusses an Diphenylisobenzofuran (2.4 Moläquivalente Kalium-*tert*-butylalkoholat; DMSO:THF = 1:1; 20°C) zur Reaktion gebracht. Dünnschichtchromatographisch wurde die Bildung dreier Produkte angezeigt. Das Rohprodukt wurde einer HPLC-Trennung (Kieselgel, Si 60-5, *n*-Pentan:Methylenchlorid = 6:4) unterworfen.

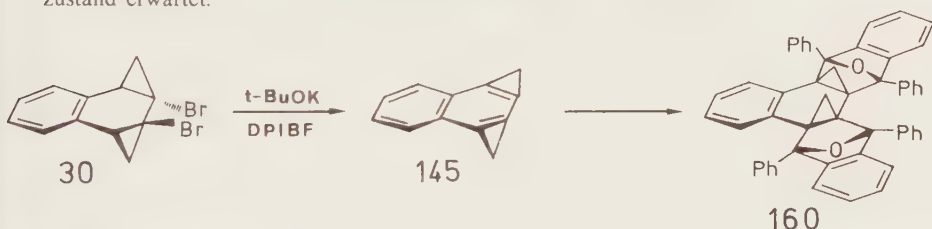
Schema 57



Es fielen drei kristalline Produkte im Verhältnis 4.9:3.1:1 an, deren Massenspektren ($M^+ = 692$) auf die Entstehung isomerer Bisaddukte hinwies. Die Gesamtausbeute betrug 81%.

Das Hauptprodukt (Ausbeute 44%) ließ auf die Entstehung einer symmetrischen Verbindung schließen, da im ^{13}C -NMR-Spektrum nur die halbe Anzahl von Kohlenstoffsignalen zu beobachten war. Auch durch das ^1H -NMR-Spektrum wurde diese Vermutung bestätigt. 32 Aromaten-Protonen stehen 4 Hochfeld-Protonen gegenüber, die jeweils zwei Protonen mit gleicher chemischer Verschiebung aufweisen. Wie schon im Falle des Monoadditionsprodukts **152** von Diphenylisobenzofuran an Benzocyclopropen (**142**) aufgezeigt, ist die hohe Differenz in der chemischen Verschiebung von 3.25 ppm darauf zurückzuführen, daß man es mit einer zweifachen *endo*-Addition des Abfängers an den Aromaten zu tun hat. Aus dem ^1H -NMR-Spektrum folgt eindeutig, daß jeweils Cyclopropanring und Sauerstoffatom eines Fünfrings *syn*-ständig angeordnet sind. Die Protonen H-11s und H-12s bei $\delta = -0.5$ befinden sich auf der vom Sauerstoffatom abgewandten Seite, die Protonen H-11a und H-12a bei $\delta = 2.75$ werden dagegen durch das räumlich benachbarte Sauerstoffatom entschirmt. Eine Kristallstrukturanalyse konnte aufgrund der schlechten Kristallqualität nicht durchgeführt werden.

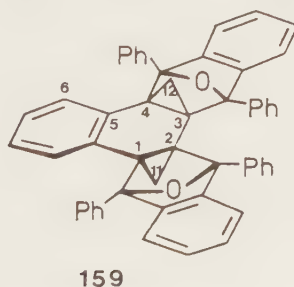
Ein Molekül, auf das die hier aufgeführten spektroskopischen Eigenschaften ebenso zutreffen müßten wie auf **158**, wäre die Verbindung mit zwei zueinander *syn*-ständigen Cyclopropanringen. Dieses Molekül hätte im Gegensatz zu **158** keine zweizählige Drehachse, sondern als Symmetrieelement eine Spiegelebene. Eine *syn*-Anordnung der Cyclopropanringe in **158** könnte ein Indiz für die intermediäre Erzeugung eines Dicyclopropa[*a,c*]naphthalins sein. Da die Ausgangsverbindung **30** *anti*-ständige Cyclopropanringe aufweist, könnte nach zweifacher 1,2-Eliminierung eine Einebnung der Dreiringe und Ausbildung von **145** stattgefunden haben. Für die Bildung von *syn*-**160** müßte dann jedoch die zweifache *endo*-orientierte [4+2] bzw. [8+2]-Cycloaddition von der gleichen (!) Seite von **145** erfolgen. Für den Fall des Vorliegens von Bisaddukt **160** mit zwei *syn*-ständigen Cyclopropanringen wird für die zweite *endo*-Addition ein sterisch ungünstiger Übergangszustand erwartet.



Schema 58

Dies trifft nicht zu bei der Bildung von **158**, das *anti*-orientierte Dreiringe aufweist. Im Gesamtergebnis ist **158** durch eine zweifache *endo*-Addition des DPIBF entstanden.

Das zweite Bisaddukt, das in einer Ausbeute von 9% isoliert wurde, weist im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum vier separierte Signale auf mit im Vergleich zu **158** erheblich geringeren Verschiebungsdifferenzen der geminalen H-Atome an C-11 und C-12.



Zwei H-Atome mit gleicher Kopplung befinden sich bei $\delta = 0.65$ und $\delta = 0.9$, die anderen beiden bei $\delta = 2.55$ und $\delta = 2.6$. Aus diesen wenigen Daten ließ sich bereits Struktur **159** ableiten, in der sich die Methylenprotonen an C-11 auf der gleichen Seite des Sauerstoffs befinden, die Protonen an C-12 dagegen auf der entgegengesetzten Seite. Eine später angefertigte Kristallstrukturanalyse bestätigt den Strukturvorschlag. Das Bisaddukt **159** dürfte durch eine *endo*- und eine *exo*-orientierte [4+2]- bzw. [8+2]-Cycloaddition entstanden sein.

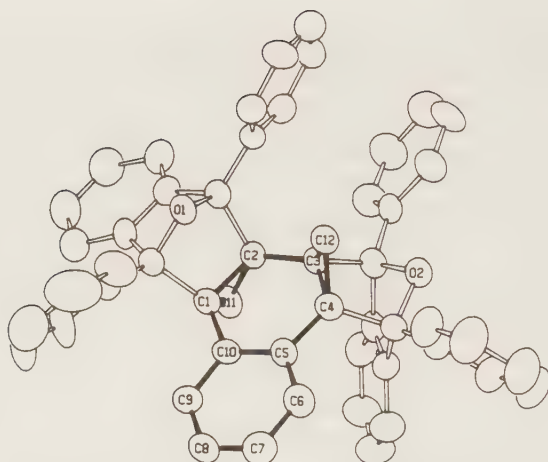
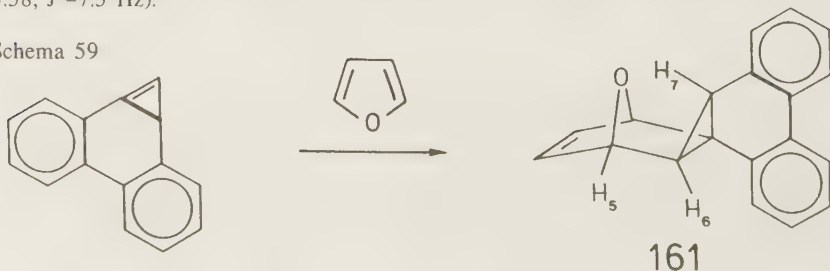


Abb. 5: Molekülzeichnung von **159**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer 50 proz. Wahrscheinlichkeit. Die Numerierung bezieht sich auf die hinterlegten Tabellen.

Wie die Kristallstruktur nahelegt, erfahren beide an C8 (C8 = C12 in der Strukturanalyse) gebundenen Protonen durch die Sauerstoff-Atome eine ähnlich große Tieffeldverschiebung.

Das dritte Bisaddukt wurde zu 28% isoliert. Das ^1H -NMR Spektrum wies wieder starke Unterschiede in der chemischen Verschiebung ($\Delta\delta = 3.2$ ppm) der Protonen an C-4 und C-12 auf. Im ^{13}C -NMR-Spektrum der Bisaddukte **158** und **159** finden sich jeweils im Hochfeldbereich sechs Signale, die vier quarternäre und zwei sekundäre C-Atome repräsentieren. Bei **157** dagegen treten nur drei quarternäre und ein sekundäres C-Atom auf; die zwei verbleibenden Signale werden durch tertiäre C-Atome hervorgerufen. Aus dieser Information wurde auf die normale Anlagerung einer Dien-Einheit des DPIBF an eine konjugierte Cyclopropenbindung und auf eine zweite Addition des Abfängers an eine „*exo*-cyclische“ Dreiringdoppelbindung geschlossen. Schwierigkeiten bereitete die Zuordnung von zwei miteinander koppelnden Protonen im olefinischen Bereich ($\delta = 5.27$ und 5.58 , $J = 7.5$ Hz).

Schema 59



W.M. Jones beschreibt ein mit Furan abgefangenes Cyclopropen **161**^{74a)}. Die Differenz der chemischen Verschiebung für die Protonen H-6 und H-7 in dieser Verbindung beträgt ebenfalls $\delta = 3.2$. Die Shift-Lagen von H-6 und H-7 differieren beide um 0.25 ppm gegenüber den entsprechenden Protonen in **157**, die Kopplungskonstanten betragen 2.6 gegenüber 3 Hz in **157**. Mit Hilfe von 2 D-NMR-Techniken, einmal der ^{13}C - ^1H -Korrelationspektroskopie und der Aufnahme eines COSY-Spektrums konnte eine Kopplung der „olefinischen“ Protonen bei $\delta = 5.25$ und 5.6 mit dem Aromaten nachgewiesen werden. Die Bestimmung der

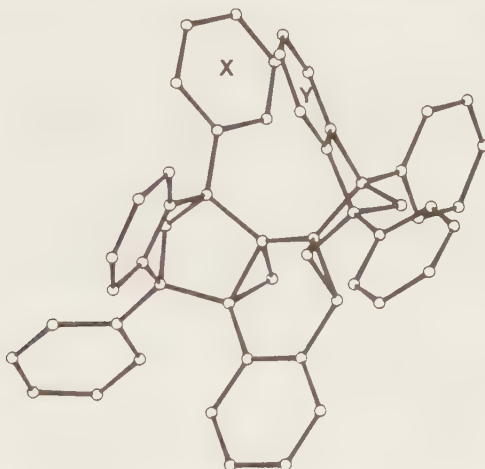


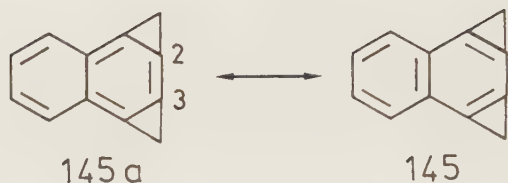
Abb. 6: Molekülzeichnung von **157**. Wegen der schlechten Verfeinerungsqualität wurde auf die Wiedergabe der Schwingungsellipsoide verzichtet.

Kristallstruktur von **157** (s. Abb. 6) ermöglichte, das Phänomen der beobachteten Hochfeldverschiebung zweier aromatischer Protonen in den Olefinbereich zu erklären. Die Benzolringe X und Y sind so dicht aufeinander gepresst, daß zwei aromatische Protonen, die sich oberhalb der Ebene des einen Benzolrings befinden, eine große Abschirmung erfahren. Wahrscheinlich handelt es sich um die Protonen an C-36 und C-37 (s. S. 150). Demnach ist mit **157** das zweifache *Diels-Alder*-Additionsprodukt von DPIBF an eine „endo,- und eine „exo-cyclische,, Doppelbindung gebildet worden. Ein zweifaches [4+2]-Cycloadditionsprodukt, das sich von einer Zwischenstufe **150** mit zwei gespannten „exo-cyclischen,, Doppelbindungen ableiten würde, konnte nicht gefunden werden.



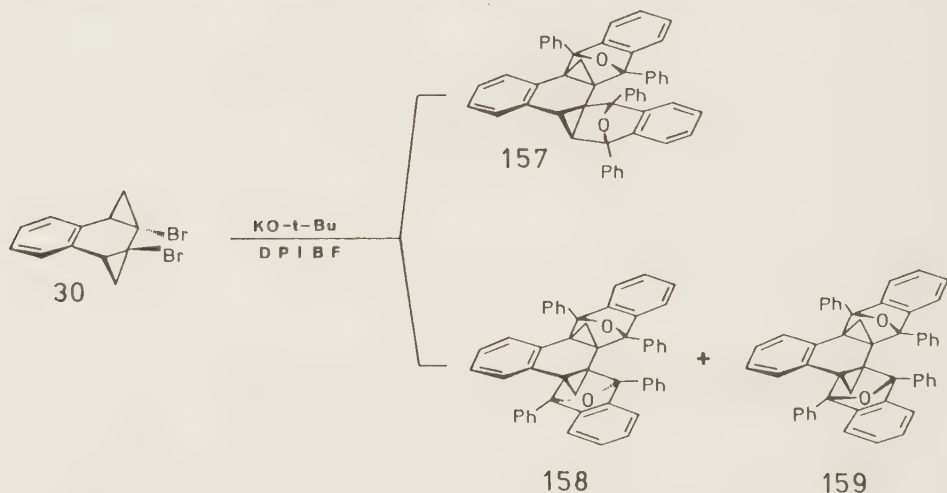
Produkte, die von der *Kekulé*-Struktur **145a** herrühren sollten, wurden ebenso nicht beobachtet. Die Ausbildung einer Doppelbindung C2-C3 zwischen den zwei Cyclopropanringen sollte extreme Anforderungen an die Hybridisierung der Kohlenstoffatome C2 und C3 stellen.

Schema 60



3.5 Diskussion der Ergebnisse

Insgesamt sind die drei Bisaddukte **157**, **158** und **159** unter stark bevorzugtem, d.h. 94%igem *endo*-Angriff des DPIBF an die erzeugten Doppelbindungen gebildet worden.



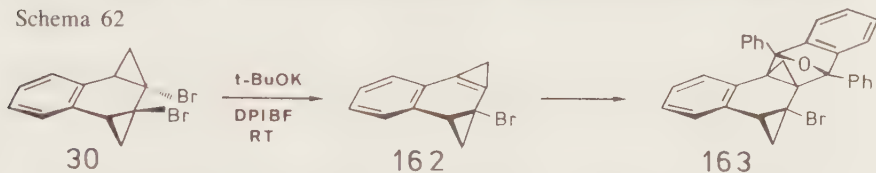
Schema 61

Damit ist keineswegs die zu Anfang gestellte Frage beantwortet, ob unter den Reaktionsbedingungen Dicyclopropa[*a,c*]naphthalin (**145**) tatsächlich durchlaufen wird. Ebenso wäre die Entstehung der zwei Bisaddukte **158** und **159** durch jeweils zwei konsekutive 1,2-Eliminierungen und anschließende Additionen des Abfängers an die erzeugten Cyclopropen-Systeme denkbar. Eine konzertierte zweifache Bromwasserstoff-Abspaltung im Edukt **30** erscheint dagegen unwahrscheinlich.

Wie die Entstehung des Bisaddukts **157** zu 28% belegt, hat hier neben der Bildung einer konjugierten „*endo*-cyclischen“ auch zu insgesamt ca. 17% — bezogen auf alle 1,2-Eliminierungen — die Bildung der gespannten „*exo*-cyclischen“ Doppelbindung der Cyclopropene stattgefunden. Die Tatsache, daß ca. 83% der drei Diphenylisobenzofuran-Addukte **157**, **158** und **159** aus Additionen an die erzeugten Doppelbindungen resultieren, beweist die stark bevorzugte Eliminierungsrichtung unter Abspaltung benzyliischer Wasserstoff-Atome und Ausbildung konjugierter Doppelbindungen.

Unter den Standardreaktionsbedingungen mit 2.4 Moläquivalenten Base konnte ein Monoabfang-Addukt von DPIBF an die Doppelbindung in **162** nicht nachgewiesen werden.

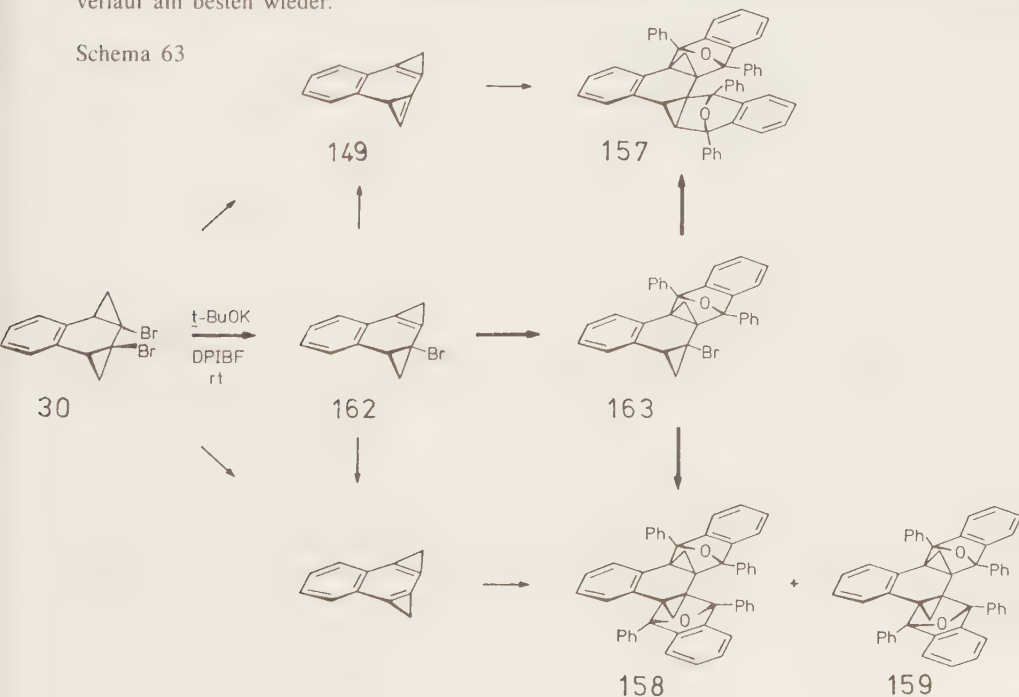
Schema 62



Wurde die eingesetzte Menge an Kalium-*t*-butylalkoholat jedoch auf 1.1 Moläquivalente reduziert, so konnte das Monobromid **163** neben den schon identifizierten Bisaddukten **157**, **158** und **159** (Verhältnis ca. 1:2.5:1) in 45% Ausbeute isoliert werden. Bei der Behandlung des Monoadduktes **163** mit 1.2 Moläquivalenten Kalium-*t*-butylalkoholat in Gegenwart von DPIBF unter den Reaktionsbedingungen für die Ausgangsverbindung **30**, wurden wieder die drei Bisaddukte **157**, **158** und **159** gefunden. Interessanterweise erfolgte ihre Bildung auch in nahezu gleichen Produktverhältnissen. Diese Tatsache legt nahe, daß das Monoaddukt **163** auch bei der Umsetzung von **30** mit 2.4 Moläquivalenten Base durchlaufen wird.

Die verstärkt gezeichneten Pfeile in Schema 63 geben demnach den gesamten Reaktionsverlauf am besten wieder.

Schema 63



Anstelle der Bildung des Dicyclopropa[*a,c*]naphthalins (**145**) ist es dem Anschein nach energetisch günstiger, ausgehend vom Edukt **30** in Gegenwart von Kalium-*t*-butylalkoholat konsekutive 1,2-Eliminierungen zu Cyclopropenen einzugehen, die nach ihrer Generierung von DPIBF abgefangen werden.

Auf der Grundlage der vorgestellten experimentellen Resultate werden im folgenden vorrangig zwei Fragen zu diskutieren sein:

1. Warum wird ein Dicyclopropa[*a,c*]naphthalin (**145**) in den Experimenten dieser Arbeit offenbar nicht erhalten?
2. Warum sind Di- und Tricyclobutabenzole stabile Verbindungen, während bei den Dicyclopropabenzolen offenbar bereits die Grenze der Existenzfähigkeit bei Raumtemperatur erreicht bzw. überschritten zu sein scheint?

4. Schlußbetrachtung

Zum Abschluß dieses Kapitels soll der Versuch unternommen werden, durch Abschätzung von thermodynamischen Daten, einen Anhaltspunkt für die unterschiedliche Stabilität von mit Drei- bzw. Vierring anellierten Aromaten zu bekommen. Während Benzol mit bis zu drei Vierringen in jeder Variation anelliert werden kann, sind mit mehreren Dreiringen versehene Benzolkerne bislang unbekannt. Weiterhin soll versucht werden aus Kristallstrukturdaten von Benzocyclopropen (**145**)⁸¹, Benzocyclobuten (**138**)⁸⁴, Dicyclobuta[*a,d*]-benzol (**164**)⁸⁴ und den Deformationselektronendichten von **138**⁸⁴ und **164**⁸⁴, Schlüsse auf die Bindungsverhältnisse in diesen gespannten Molekülen zu ziehen. Die gewonnenen Erkenntnisse sollen auf Dicyclopropa[*a,c*]naphthalin (**145**) übertragen werden.

Tab. 4: Hydrierwärmen ($-\Delta H$ in kcal/mol) von Benzol, Benzocyclobuten (**138**) und Dicyclobuta[*a,d*]benzol (**164**)

	$-\Delta H$ (kcal/mol)	$\Delta\Delta H$
	49,3	
		4,7
	54,0	81)
		3,8
	57,8	82)

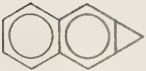
Aus den Werten für die Hydrierwärmen der Tabelle 4 geht hervor, daß die Angliederung eines Vierrings an den Benzolkern ein die Additivität der Teilstrukturen übersteigendes Spannungsinkrement von 4,7 kcal/mol bewirkt. Beim Übergang vom Benzocyclobuten (**138**) zum linearen Dicyclobuta[*a,d*]benzol (**164**) wird dieses zusätzliche Spannungsinkrement noch einmal um 3,8 kcal/mol erhöht.

Man kommt zu einem ähnlichen Ergebnis, wenn man die Spannungsenergien der Tabelle 5 von **166** und **138** ins Verhältnis setzt. Bildet man die Differenz der Spannungsenergien von Cyclobuten (**166**) und Benzocyclobuten (**138**) — letztere ist erhältlich aus der experimentell bestimmten Bildungsenthalpie von **138** ($\Delta H^\circ = 47,4$ kcal/mol)⁸⁶ und der mit Benzol-Inkrementen berechneten Bildungsenthalpie der spannungsfreien Verbindung ($\Delta H^\circ = 14,3$ kcal/mol)⁸⁰ — so erhält man ein Spannungsinkrement von 3,3 kcal/mol.

Tab. 5: Spannungsenergien E_s von **166**, **138**, **165**, **142**, **147** und **148**

	E_s (kcal/mol)	ΔE_s	
 166	29.8		80)
 138	33.1	3.3	
 165	53.6 55.2		80) 87)
 142	68.0	12.8 - 14.4	
 147	$2 \times 12.8 = 25.6$ $2 \times 14.4 = 28.8$		
 148	> 29		

Tab. 6: Spannungsenergien (E_s in kcal/mol) von Benzocyclopropen (**142**), Cyclopropa[*b*]-naphthalin und Dicyclopropa[*b,g*]naphthalin.

	E_s (kcal/mol)	ΔE_s	
	68		78)
	67		78)
	> 166	98 bzw. 99	93)

Führt man die gleiche Abschätzung für das Benzocyclopropen (**142**) durch, so gelangt man, je nachdem welcher E_s -Wert für Cyclopropen (**165**) (53.7 kcal/mol bzw. 55.2 kcal/mol) zugrunde gelegt wird, zu einem E_s -Wert von ca. 12.8-14.3 kcal/mol.

Unter der Voraussetzung, daß sich die Spannungsenergien bei Angliederung von mehreren Dreiringen an das Benzol ähnlich additiv zusammensetzen, wie zuvor bei den Vierringssystemen beobachtet wurde, so sollte sich für das Dicyclopropa[*a,d*]benzol (**164**), das zwei Dreiringe in maximal voneinander entfernten Positionen aufweist, ein weiterer Spannungsenergieanstieg von ca. 26-29 kcal/mol ergeben. Die entsprechende angulare Verbindung, das Dicyclopropa[*a,c*]benzol (**148**), dürfte wie bereits in Kapitel I (Teil B d.A.) erwähnt bzw. an späterer Stelle noch diskutiert wird, einen noch höheren E_s -Wert besitzen.

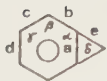
Wenn ein von *Billups* für das lineare Dicyclopropa[*b,g*]naphthalin (**167**) ermittelter E_s -Wert von > 166 kcal/mol seine Gültigkeit hat, würde das ein zusätzliches Spannungsinkrement von ca. 30-32 kcal/mol für die symmetrische Anellierung des zweiten Dreiringes in der *g*-Position des Naphthalingerüsts ausmachen. Vermutlich weist das angulare Dicyclopropa[*a,c*]naphthalin (**145**) einen noch höheren Wert für die Ringspannung auf.

Aus diesen Abschätzungen kann man entnehmen, daß die Angliederung von Vierringen an einen Benzolkern jeweils nur mit einem zusätzlichen Anstieg der Spannungsenergie von ca. 4-5 kcal/mol (s. Tab. 4) verbunden ist. Selbst für Tricyclobutabenzol (**169**) ist demnach — bezogen auf Benzol — zusätzlich zur Spannungsenergie dreier Vierringe, nur ein weiteres Spannungsinkrement von ca. 11-14 kcal/mol (s. Tab. 5), zu berücksichtigen. Demgegenüber bewirkt die Angliederung nur eines Dreiringes ein die Additivität der Teilstrukturen übersteigendes Spannungsinkrement von ca. 13-14 kcal/mol (s. Tab. 5). Für ein Dicyclopropa[*a,c*]naphthalin (**145**) würde danach ein Anstieg der Spannungsenergie erwartet, der die Summe der in **145** bereits enthaltenen Spannungsenergien zweier Cyclopropene (ca. 107-110 kcal/mol) um mindestens 26-29 kcal/mol übersteigt.

Die erste fundierte theoretische Abhandlung über Benzocyclopropene, erschien 1986 von *Apeloig* und *Arad*^[69]. Sie führten semiempirische und *ab initio* Rechnungen am Benzocyclopropen (**142**) und einigen seiner Derivate durch. Für das Stammsystem **142** lag zum Zeitpunkt der Publikation keine Kristallstrukturanalyse vor, an der die Autoren die Güte ihrer Rechnungen hätten direkt überprüfen können.

Tab. 7: Berechnete und experimentell bestimmte Bindungslängen und -winkel des Benzocyclopropens (**142**)

	a	b	c	d	e
3-21G/* ^[69]	1.333	1.372	1.400	1.396	1.495
exp./Å ^[83]	1.334	1.367	1.382	1.390	1.498
	α	β	γ	δ	
3-21G/* ^[69]	124.7	113.1	122.4	52.9	
exp./° ^[83]	124.8	113.1	122.3	52.9	



* Dieser Wert gilt unter der Voraussetzung, daß durch die Anellierung des dritten Cyclobutanrings an den Benzolring die Spannungsenergie wiederum um ein die Additivität der Teilstrukturen übersteigendes Spannungsinkrement von ca. 3.8-4.7 kcal/mol erhöht wird.

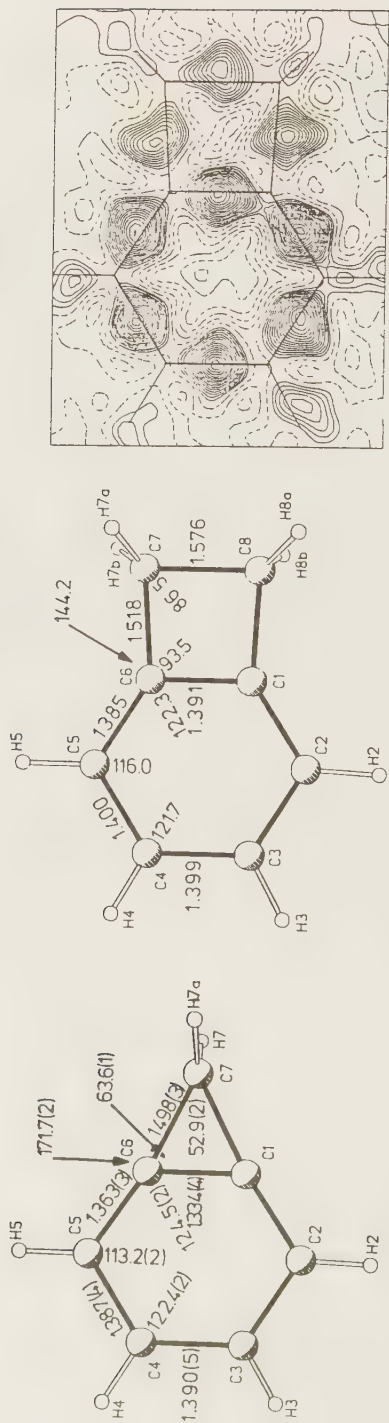


Abb. 7: Darstellung von Benzocyclopropen (142)^[83], Benzocyclobuten (138)^[84] und der X-X Deformationselektronendichte von 138^[84].



Vergleicht man in Tabelle 7 die für Benzocyclopropen (**142**) zusammengestellten Bindungslängen und Bindungswinkel von Kristallstrukturanalyse⁸³ und Rechnung⁶⁹ ($3 \cdot 21 \text{ G}^\circ$), so stellt man, abgesehen von der Bindungslänge für c, eine ausgezeichnete Übereinstimmung fest. MINDO/3-Rechnungen geben die Struktur von (**142**) dagegen nur unzureichend wieder. Diese Tatsache wird meist bei Molekülen mit Drei- und Vierringen beobachtet. Mit $1.33 \text{ \AA}$ ist die beide Molekülteile miteinander verbindende Bindung a in **142** ungewöhnlich kurz. Weiterhin läßt sich aus der Kristallstrukturanalyse entnehmen, daß die C-C-Bindungslängen im Benzolring auf keine Bindungsdelokalisation, sondern auf eine aromatische Delokalisation hinweisen.

Interessant ist auch der im Vergleich zum Benzol relativ kleine C-C-C Winkel an C-2 bzw. C-5 mit 113.3° bzw. 113.1° .

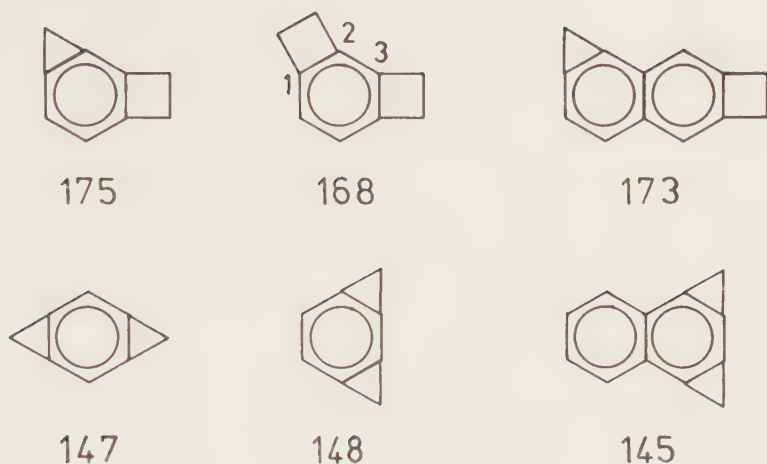
Vergleicht man die sehr informativen Kristallstrukturen des Benzocyclopropens (**142**)⁸³ und des Benzocyclobutens (**138**)⁸⁴, so fallen zwei gravierende Unterschiede auf.

- 1.) Der Außenwinkel C5,C6,C7 von **142** ergibt sich zu 171.6° , während der entsprechende Winkel im Benzocyclobuten 144.0° beträgt. Das sind Abweichungen vom CCH-Winkel von 120° im Benzol von 51.6 (!) bzw. 24.0° .^{**}
- 2.) Betrachtet man die Länge der C1,C6-Bindung des Benzocyclobutens (**138**) ($1.391 \text{ \AA}$), so stellt man keinen signifikanten Einfluß bedingt durch die Angliederung des Vierrings fest. Ein Wert von $1.39 \text{ \AA}$ entspricht dem einer „normalen“ Aromaten-Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung. Mit der Anellierung eines Dreirings geht dagegen eine drastische Verkürzung der entsprechenden Bindung einher. Mit $1.33 \text{ \AA}$ kommt sie der Länge der C-C Bindung des Cyclopropens ($1.29 \text{ \AA}$) näher als der einer aromatischen C-C Bindung ($1.39 \text{ \AA}$).

Ein Vergleich der Bindungslängen von **138** (siehe Abb. 8a) mit den Längen der „Knickbindungen“, die aus der entsprechenden Deformationselektronendichtebestimmung (siehe Abb. 8c) erhalten wurden, macht sichtbar, wie Benzocyclobuten (**138**) einen Ausgleich für die durch die Vierringanellierung aufgebaute Ringspannung vornimmt. Aus der Deformationselektronendichtekarte von **138** (siehe Abb. 8b) läßt sich entnehmen, daß die direkten Kernverbindungslinien (besonders die der Bindungen C6-C7 bzw. C1-C8 und C7-C8) sich signifikant unterscheiden von den „Knickbindungen“, die durch die Verbindung maximaler Elektronendichten entstehen. Im Benzocyclobuten (**138**) wird demnach ein Ausgleich einmal durch Aufweitung der Winkel C1C6C7 bzw. C6C1C8 erreicht. Im Fall des Benzocyclopropens (**142**) entfällt dagegen diese Möglichkeit.

Zum zweiten werden die Elektronen der anellierten Bindung des Vierrings in den hexagonalen Ring hineingepresst; was eine Verschiebung der Elektronendichten in den benachbarten Bindungen (C1-C2 bzw. C5-C6) nach außen zur Folge hat. Dadurch wird der CCC-Winkel in **138** (siehe Abb. 8) an C2 bzw. C5 auf 116° verkleinert. Der entsprechende Winkel im Benzocyclopropen beträgt (wie schon zuvor erwähnt) 113.1° . Mit 112.1° fällt die Winkelverkleinerung im Dicyclobuta[a,d]benzol (**164**) noch deutlicher aus. Um abzuschätzen, welchen Einfluß eine angulare Anellierung von Kleinringen auf Bindungslängen und -winkel des Benzolrings ausübt, wäre es notwendig, die Kristallstruktur und die Elektronendeformationsdichte des *angularen* Dicyclobuta[a,c]benzols (**168**) zu kennen.¹⁰¹

^{**} Geht man von den entsprechenden Winkeln der Deformationselektronendichtebestimmung, die aus der Verbindung der Elektronendichtemaxima resultieren, in **138** aus (siehe Abb. 7), so beträgt der Unterschied dagegen nur noch 11° .



Schema 63a

Wie die Elektronendeformationsdichtekarte von **138** deutlich zeigt⁸⁴⁾ (s. Abb. 8), wird die Elektronendichte der C1-C2 bzw. C5-C6-Bindung durch die Anellierung des Vierrings beträchtlich von den Kernverbindungsachsen nach außen hin verschoben. Im linearen Dicyclobuta[*a,d*]benzol (**164**) wird dieser Effekt durch den zusätzlichen Vierring nahezu wieder aufgehoben. Dagegen sollte bei Anellierung eines zweiten Vierrings in (**138**) in der *angularen* Stellung dieser Effekt noch stärker als in **138** hervortreten, d.h. die C2-C3-Bindung in (**168**) dürfte im Vergleich zur entsprechenden Bindung in **138** noch mehr „ausgelagert“ und damit geschwächt sein. Dies steht im Einklang mit der allgemeinen Beobachtung, daß *angular* Dicyclobutarene wie z.B. (**168**) und *angular* Cyclobutacycloproparene wie z.B. **175** und **173** (s. Tab. 2 u. 3) thermisch weniger stabil sind als ihre linearen Homologen. Die hier entwickelten Vorstellungen dürften sich auch auf **147**, **148** und **145**, das Zielmolekül des zweiten Teils dieser Arbeit, übertragen lassen.

Fazit:

Durch Abschätzung und Vergleich der Spannungsenergien von **142** und **138** einerseits und Diskussion der Kristallstrukturanalysen von **142**, **138**, **164** und Deformationselektronendichtekarten von **138** und **164** andererseits, wurden Vorstellungen über die Bindungsverhältnisse im Dicyclopropa[*a,c*]naphthalin (**145**) entwickelt. Die erhebliche Spannungsenergie von > 26 kcal/mol in **145**, die bei der Angliederung zweier Dreiringe zusätzlich zur Additivität der Spannungsenergien der Teilstrukturen auftritt, kann offenbar nicht von der Resonanzenergie des „zweiten Rings“ des Naphthalins ($RE = 14.6$ kcal/mol¹⁰³⁾) kompensiert werden. Dies bedeutet in Bezug auf diese Arbeit, daß ausgehend vom Edukt **30** in Gegenwart von Base Dicyclopropa[*a,c*]naphthalin (**145**) nicht gebildet wird und stattdessen augenscheinlich konsequente, schrittweise 1,2-Eliminierungen und Additionen von Diphenylisobenzofuran stattfinden.

C.

Zusammenfassung

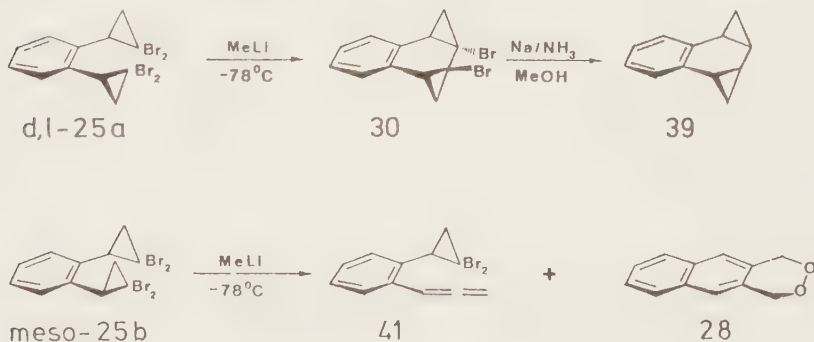
Zusammenfassung*

Im ersten Teil dieser Arbeit sollten Modellverbindungen, die 1,6- bzw. 1,7-Dehalogenierungsreaktionen unter Ausbildung von Sechs- bzw. Siebenringen ermöglichen, entworfen werden. Die dazu benötigten Bisdihalogenocyclopropylvorstufen sollten synthetisiert und ihre Reaktion mit Methyllithium untersucht werden.



Schema 64

Ausgehend von einer 1983 publizierten Arbeit¹⁹, die augenscheinlich mehrere experimentelle Fehler aufwies, wurden die beschriebenen Versuche nachgestellt und die veröffentlichten Ergebnisse korrigiert.



Schema 65

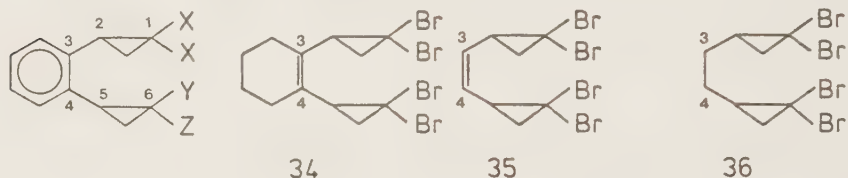
So gelang es, nach Aufbau einer geeigneten Analytik (GC und HPLC) *d,l*-**25a** und *meso*-**25b** des 1,2-Bis(2,2-dibromcyclopropyl)benzols zum ersten Mal sorgfältig zu analysieren und zu charakterisieren. Durch unabhängige Synthese von **39** — dem Reduktionsprodukt von **30** — und durch Anfertigung einer Kristallstruktur, konnte bewiesen werden, daß die Isomeren **25a** und **25b** in der Literatur²⁰) falsch zugeordnet worden waren.

Im Gegensatz zur Literatur¹⁹ weisen *d,l*-**25a** und *meso*-**25b** beim Umsatz mit Methyllithium bei -78°C in Ether ein völlig unterschiedliches Reaktionsverhalten auf (s. Schema 65).

* Teile dieser Arbeit wurden in Auszügen bereits publiziert: U.H. Brinker, H. Wüster, G. Maas, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1985, 1812; U.H. Brinker, H. Wüster, G. Maas, Angew. Chem. **99** (1987) 585; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **26** (1987) 577

Während das *d,l*-Isomere **25a** beim Umsatz mit Methyllithium die 1,6-Dehalogenierungsreaktion zum *r*-1,4-2-Dibrom-5,6-benzotricyclo[5.1.0.0^{2,4}]oct-5-en (**30**) zu 60% eingeht, werden ausgehend vom *meso*-Isomeren **25b** das Monoallen **41** und das Peroxid **28** als Hauptprodukte gebildet. **41** und **28** treten beim *d,l*-Isomeren **25a** nur als Nebenkomponenten auf.

Die in Schema 66 aufgeführten Bisdihalogencarbenaddukte, die beim Umsatz mit Methyllithium eine mögliche 1,6- bzw. im Falle von **98** eine 1,7-Dehalogenierungsreaktion eingehen können, wurden synthetisiert und ihr Reaktionsverhalten untersucht. 1,2-Divinylcyclohexen, das Ausgangsmaterial für die Bisdibromcarbenaddition zu **34**, wurde auf einem noch nicht in der Literatur publizierten Syntheseweg hergestellt.

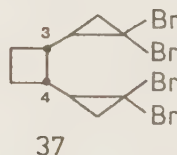


25 X,Y,Z = Br

31 X,Y,Z = Cl

32 X=Br; Y,Z=Cl

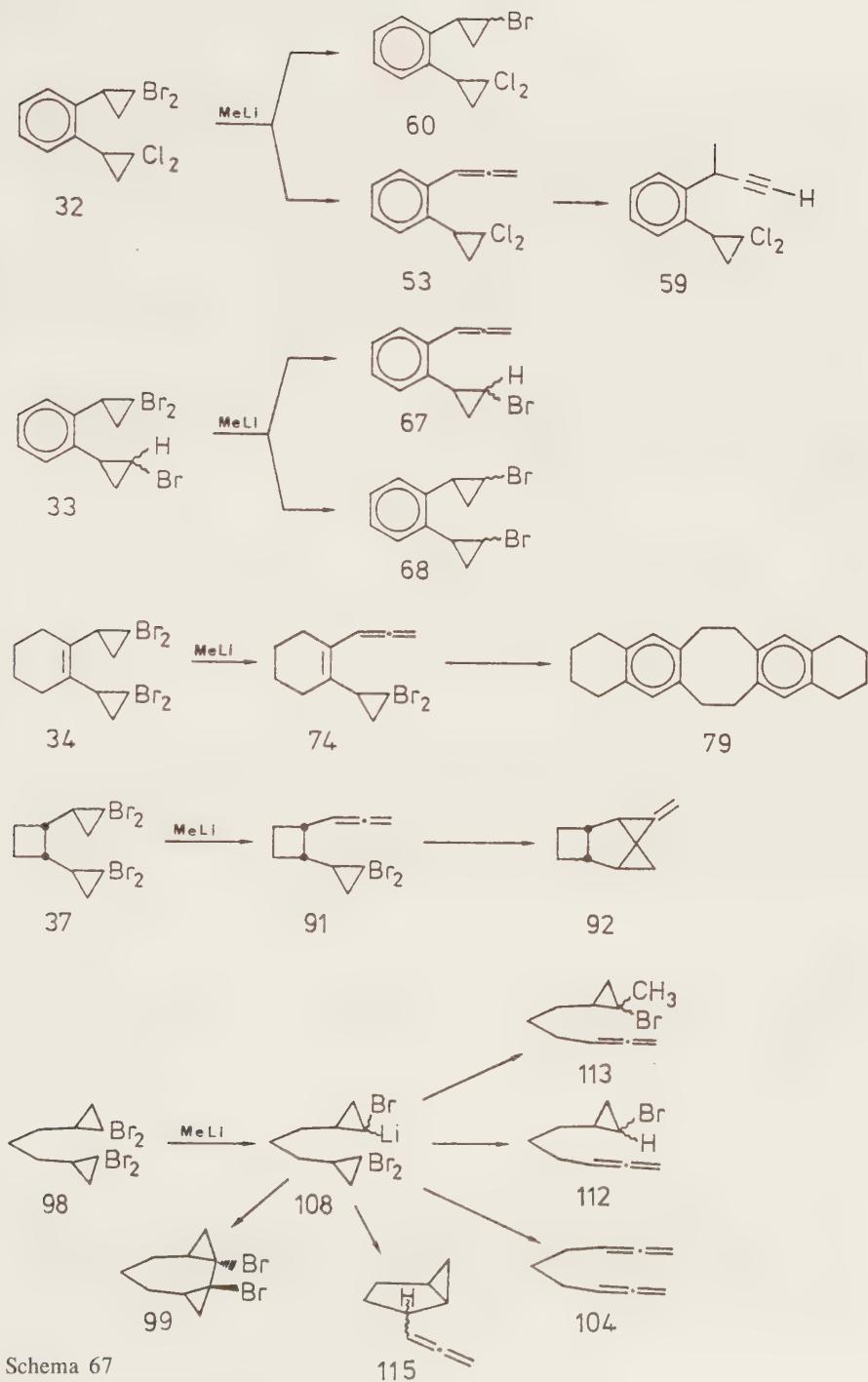
33 X,Y=Br; Z=H



Schema 66

Es konnte gezeigt werden, daß der 1,6-Dehalogenierungsreaktion nur im 1,2-Bis(2,2-dibromcyclopropyl)benzol (**25**), und dort nur im Fall des *d,l*-Isomeren **25a**, präparative Bedeutung zukommt. In allen anderen untersuchten Reaktionssystemen ist die Allenbildung favorisiert, d.h. beim Umsatz der Bisdibromcarbenaddukte mit Methyllithium wird vorwiegend das entsprechende Cyclopropylen(oid) aus der Lithium-Brom-Vorstufe durch Lithiumbromidabspaltung erzeugt, das mehrere Möglichkeiten zur Stabilisierung besitzt.

- 1.) a) Es geht hauptsächlich die Cyclopropylen-Allen-Umlagerung ein. Belegt wird dieser Sachverhalt durch die Produkte **53**, **67**, **74** und **91** (Schema 67).
 b) Bei Einsatz von zwei Moläquivalenten Methyllithium führen zwei konsekutiv ablaufende Cyclopropylen-Allen-Umlagerungen zur Ausbildung des Bisallens **104**. (Schema 67). Sind die beiden Alleneinheiten jeweils durch eine Doppelbindung miteinander verknüpft, so stabilisieren sie sich durch elektrocyclische Ringschlußreaktionen zu *o*-Chinodimethanen, die Dimerisierungs- (Schema 67: **79**) oder Abfangreaktionen z.B. zum Peroxid **28** (Schema 65) eingehen.
 c) Es findet, verursacht durch überschüssige Base, eine Isomerisierung des Allens zum Alkin statt, das durch Methylbromid alkyliert werden kann (**53** → **59**)
- 2.) Eine intramolekulare Addition des Cyclopropylen(oid)s an die vorhandene Doppelbindung findet statt (Schema 67: **92**).
- 3.) Eine Einschlebung des Cyclopropylen(oid)s in eine aktivierte C-H-Bindung unter Ausbildung eines Fünfrings wird beobachtet (Schema 67: **115**).

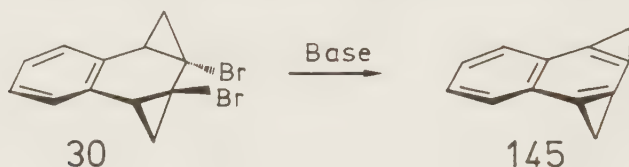


Schema 67

Als Nebenprodukte treten bei allen Reaktionen Verbindungen wie **60**, **67**, **68**, **112** und **113** auf. **60**, **67**, **68** und **112** leiten sich von den entsprechenden geminalen Halogen-Lithium-Verbindungen ab, die bei der Reaktion der Metall-Kohlenstoff-Bindung mit z.B. Wasser resultieren. **113** dürfte durch Alkylierung einer solchen Zwischenstufe mit Methylbromid entstanden sein. Durch das erste Beispiel einer 1,7-Dehalogenierungsreaktion wird **108** in das *r*-1,*t*-2-Dibromtricyclo[6.1.0.0^{2,4}]nonan (**99**) übergeführt.

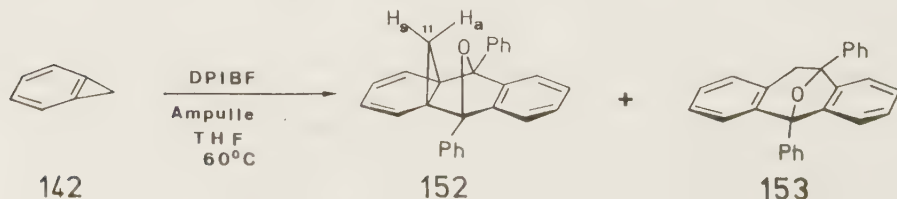
Neben dem Hauptreaktionsweg, der Cyclopropylen-Allen-Umlagerung (s. Schema 67: **112**, **113**, **104** u. **115**), wird zum ersten Mal mit **115** zusätzlich in einer Ausbeute von 11% das Produkt einer 1,5-C-H-Insertion des intermediären Carben(oid)s gebildet. Eine mögliche intramolekulare Addition an die zweite Alleneinheit findet nicht statt.

Im zweiten Teil dieser Arbeit sollte ausgehend von dem im ersten Teil synthetisierten benzoanellierten *r*-1,*t*-2-Dibromtricyclo[5.1.0.0^{2,4}]oct-5-en (**30**) der Versuch unternommen werden, durch zweifache 1,2-Eliminierung mit einer geeigneten Base das Dicyclopropa[*a,c*]naphthalin (**145**) zu erzeugen.



Schema 68

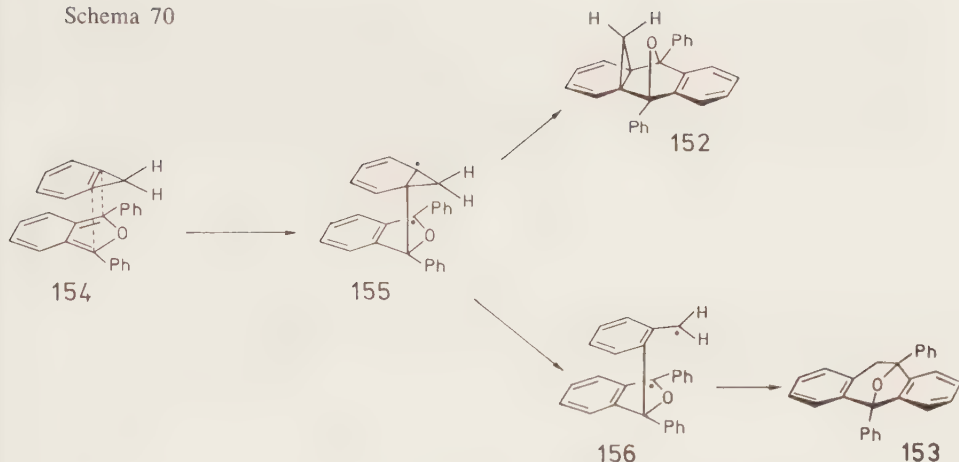
Bei der Suche nach einem geeigneten Abfänger für **145** wurde zuerst das Reaktionsverhalten der Stammverbindung Benzocyclopropen (**142**) mit Diphenylisobenzofuran (DPIBF) studiert, wobei die Produkte **152** und **153** entstanden. **152** stellt das erste Addukt von Benzocyclopropen (**142**) dar, das durch eine formale *Diels-Alder*-Reaktion mit „normalem“ Elektronenbedarf gebildet wird. Das Produktverhältnis von **152**:**153** ist temperaturabhängig. Bei größerer Energiezufuhr erhöht sich der Anteil an **153**.



Schema 69

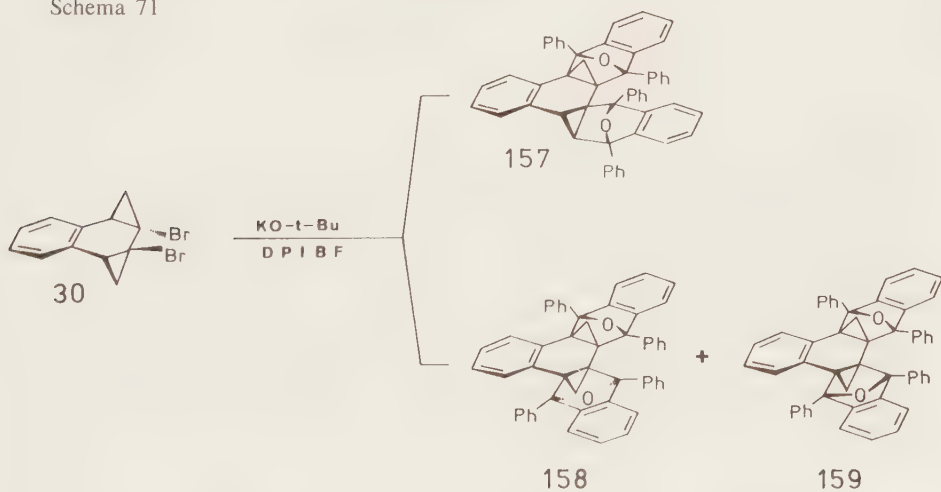
Die Bildung der Produkte **152** und **153** wird wie folgt erklärt: Anlagerung von einem Molekül DPIBF an Benzocyclopropen (**142**) führt zur Ausbildung des hochstabilisierten Diradikals **155**. Durch Bindungsbildung in **155** entsteht **152**. Produkt **153** kann über den Reaktionsweg **155** → **156** → **153** formuliert werden.

Schema 70

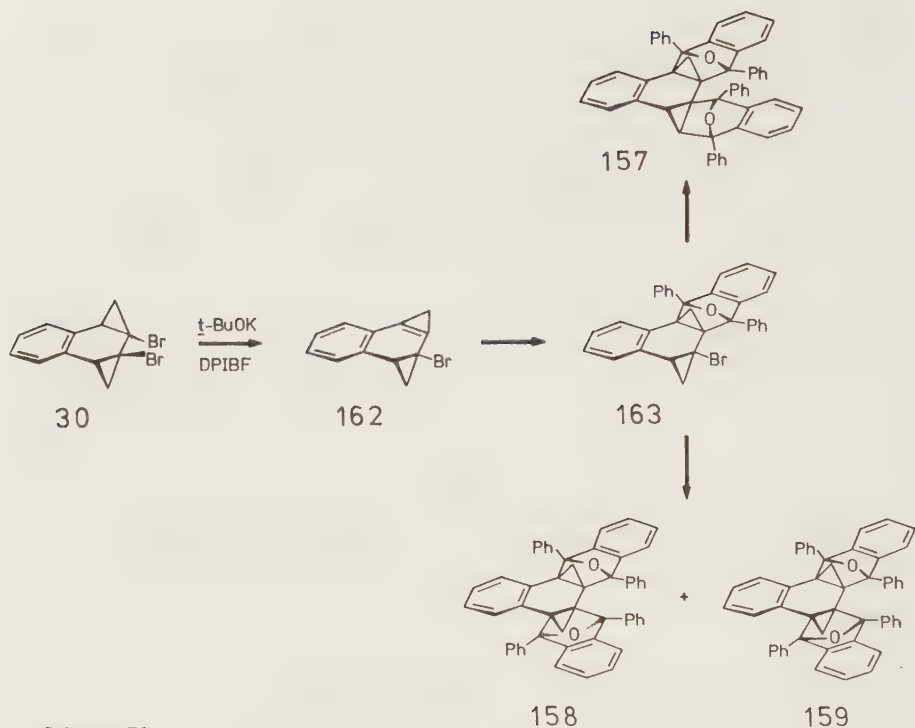


Beim Umsatz von **30** mit 2.4 Moläquivalenten Kalium-*tert*-butylalkoholat in Gegenwart von DPIBF wurden die drei Abfangprodukte **157**, **158** und **159** im Verhältnis 3.1:4.9:1 isoliert.

Schema 71



Die Anordnung der Atome in **157** und **159** ist durch Kristallstrukturanalysen belegt. Die Struktur von **158** hingegen wurde durch spezielle NMR-Techniken aufgeklärt. Insgesamt sind die drei Bisaddukte unter stark bevorzugtem *endo*-Angriff (94%) des DPIBF an die erzeugten Doppelbindungen gebildet worden.



Schema 72

Mit nur 1.1 Moläquivalenten an Base ließ sich **30** in das Monoeliminierungsprodukt **162** überführen, dessen Doppelbindung mit DPIBF das [4+2]-Cycloadditionsprodukt **163** bildet. Als Nebenprodukte traten wiederum die drei Bisaddukte **157**, **158** und **159** auf. Unterwarf man das Monoadditionsprodukt **163** den Eliminierungsbedingungen von **30**, so erhielt man eine annähernd gleiche Produktverteilung von **157**, **158** und **159** wie sie ausgehend von **30** gefunden wurde. Diese Experimente legen nahe, daß ein Dicyclopropa[*a,c*]naphthalin (**145**) unter den angewandten Reaktionsbedingungen nicht durchlaufen worden ist. Anstelle der Bildung des Dicyclopropa[*a,c*]naphthalins (**145**) ist es dem Anschein nach energetisch günstiger, ausgehend vom Edukt **30** in Gegenwart von Kalium-*tert.*-butylalkoholat konsekutive 1,2-Eliminierungen zu Cyclopropenen einzugehen, die nach ihrer Erzeugung sukzessiv von DPIBF abgefangen werden.



Schema 73

Durch Abschätzungen und Vergleich der Spannungsenergien von **142** und **138** einerseits und Diskussion der Kristallstrukturen von **142**, **138** und **164** und Deformationselektroendichtekarten von **138** und **164** andererseits, wurden Vorstellungen über die Bindungsverhältnisse im Dicyclopropa[*a,c*]naphthalin (**145**) entwickelt. Der Grund für die Instabilität von **145** wird darin gesehen, daß die erhebliche Spannungsenergie in **145** nicht von der Resonanzenergie kompensiert werden kann.

D.

Experimenteller Teil

1 Allgemeines: Angaben über die verwendeten Geräte und deren Betriebsbedingungen

Zur Auswertung der Meßergebnisse

1.1 Gaschromatographie

1.1.1 Analytische Gaschromatographie (AGC)

Geräte:	Perkin-Elmer F-20 und F-22, Siemens Sichromat 1 und 3
Trärgas:	Stickstoff, Durchfluß ca. 1 ml/min, Split ca. 1:150 Wasserstoff, Durchfluß ca. 3 ml/min, Split ca. 1:30
Detektor:	Flammenionisationsdetektor (FID)
Säulen:	Glaskapillarsäulen (Durchmesser 0.16-0.28 mm) Länge, Säulenmaterial sowie Temperatur sind jeweils angegeben.
Integratoren:	Dialog Computing Integrator, Modell 308 Perkin-Elmer Minigrator M-2

Die Identifizierung der einzelnen Produkte erfolgte durch Vergleich ihrer Retentionszeiten mit denen von unabhängig synthetisierten Proben und/oder nach präparativer Abtrennung durch Auswertung ihrer spektroskopischen Daten. Die angegebenen Retentionszeiten (t_{Ret}) beziehen sich auf die Zeit zwischen Einspritzung und Peakmaximum. Die Prozentangaben sind im allgemeinen Mittelwerte aus mehreren Einspritzungen, wobei die Summe der Peakflächen aller Produkte als 100% festgelegt wurde. Eichfaktoren wurden nicht bestimmt, so daß die Integration der Peakflächen nur annähernd die tatsächliche Zusammensetzung der untersuchten Lösungen wiedergibt.

1.1.2 Präparative Gaschromatographie (PGC)

Geräte:	Varian Aerograph 90-P und 920
Trärgas:	Stickstoff oder Helium
Durchfluß:	80-200 ml/min
Detektor:	Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD)
Säulen:	gepackte Glassäulen, Durchmesser 9 mm, Trägermaterial Chromosorb-P. Füllmaterial, Länge und Temperatur der Säulen werden bei den jeweiligen Abtrennungen angegeben. Die speziellen Bedingungen sind im Text folgendermaßen aufgeführt: PGC (Länge der Säule, Füllmaterial/ Säulentemperatur in °C/ Injektortemperatur in °C/ Detektortemperatur in °C/ Durchfluß in ml/min).

1.2 Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC)

Pumpen:	LDC Laboratory Data Control (Milton Roy) Constametric I und II Knauer HPLC Pump 64
Detektoren:	Waters Differential Refractometer R 401 Bischoff Differential Refractometer
Säulen:	Stahlsäulen (Länge 25 cm, Durchmesser 1.5 oder 3 cm) Si-60 Polygosil 60-5 (Machery und Nagel) Polygosil 60-10 C ₁₈
Lösungsmittel:	jeweils angegeben; die verwendeten Lösungsmittel waren getrocknet, destilliert und entgast.

1.3 Kernresonanzspektroskopie (NMR)

1.3.1 ¹H-NMR-Spektroskopie

Geräte:	Varian T-60 (60 MHz) Bruker WP-80 (80 MHz) Bruker AM 400 (400 MHz)
---------	--

Die verwendeten Lösungsmittel sind jeweils angegeben. Die chemischen Verschiebungen sind in δ -Werten — bezogen auf TMS oder CDCl₃ als inneren Standard — aufgeführt. Die Form der Signale bzw. die Multiplizitäten werden durch die folgenden Abkürzungen angegeben: s (Singulett), d (Dublett), t (Triplett), q (Quartett), quin (Quintett), m (Multi-plett), c (komplexes Signal; bei Signalüberlagerung), dd (in ein Dublett aufgespaltenes Dublett), td (in ein Triplett aufgespaltenes Dublett, usw.). Die gemessenen Kopplungskonstanten J (in Hz) wurden auf ganzzahlige Werte auf- bzw. abgerundet. Die Kopplungskonstanten von ABX-Systemen wurden, wenn möglich, direkt aus dem jeweiligen Spektrum entnommen.

1.3.2 ¹³C-NMR-Spektroskopie

Gerät:	Bruker AM 400 (100.6 MHz)
--------	---------------------------

Lösungsmittel waren jeweils deuteriert, da Deuterium als Lock dient. Die Multiplizitäten der Signale wurden durch gated Decoupling oder DEPT-Verfahren zugeordnet.

1.4 Infrarotspektroskopie (IR)

Gerät:	Perkin-Elmer 257 Gitterspektrometer (4000-625 cm ⁻¹)
--------	--

Die jeweilige Substanz wurde als KBr-Pressling, als Film zwischen zwei NaCl-Platten oder in Lösung vermessen. Es sind jeweils die Lagen der intensivsten Banden sowie solche, die für die Strukturbestimmung besonders wichtig waren, in cm⁻¹ angegeben.

1.5 Massenspektrometrie (MS)

Gerät: Varian MAT CH 5

Die Massenspektren wurden im allgemeinen bei einem Ionisationspotential von 70 eV aufgenommen. Bei GC/MS-Kopplungsbetrieb betrug die eV-Zahl 20-30. Es sind im allgemeinen nur Fragmentationen *größer* 10% des jeweiligen Basispeaks (100%) aufgeführt.

1.6 Schmelzpunktbestimmung

Geräte: Schmelzpunktapparatur der Firma Büchi (nach Dr. Tottoli)
Mikroheiztisch der Firma Reichert (Methode nach Kofler)

Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

1.7 Elementaranalysen

Die Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Labor I. Beetz in Kronach durchgeführt.

1.8 Allgemeine Hinweise

Alle Reaktionen bei denen Feuchtigkeitsausschluß gewährleistet sein mußte, wurden unter Schutzgas in ausgeheizten Glasgeräten und unter Argon durchgeführt.

2. Synthesen und Reaktionen zu Teil A, Kapitel 3

2.1 Synthese von 1,2-Bis(2,2-dibromcyclopropyl)benzol (25)

2.1.1 *o*-Divinylbenzol (56)^{18c)}

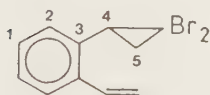
In einem mit KPG-Rührer, Rückflußkühler mit aufgesetztem Blasenzüßler und Innenthermometer ausgerüsteten 1 l-Dreihalskolben wurde eine Suspension aus 95 g (0.27 mol) Methyltriphenylphosphoniumbromid und 750 ml wasserfreiem Ether hergestellt. Unter Argon wurden 12 g (0.31 mol) Natriumamid (NaNH_2) hinzugefügt. Der Argonstrom wurde abgestellt und die Reaktionsmischung 16 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Die intensiv gelb gefärbte Lösung ließ man auf Raumtemperatur abkühlen. Noch in der Apparatur befindliches Ammoniak wurde durch kurzzeitiges Durchleiten von Argon beseitigt. Innerhalb von 1 h wurden 15 g (0.11 mol) *o*-Phthalsäuredicarboxaldehyd in 100 ml wasserfreiem Ether zugetropft. Es wurde 4 h bei 50°C (Ölbadtemperatur) nachgerührt. Das angefallene Phosphinoxid wurde von der erkalteten Reaktionsmischung über eine D3 Fritte abgenutscht und die Lösung am Rotationsverdampfer eingengt. Der Rückstand wurde 1 h mit ca. 100 ml wasserfreiem *n*-Pentan bei Raumtemperatur gerührt. Es wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und der ölige, braune Rückstand (ca. 13 g) im Hochvakuum (Sdp. 25°C / 0.05 Torr) destilliert. Man erhielt 10.6 g (84%) einer wasserklaren Flüssigkeit (GC-Reinheit $\geq 99\%$).

¹H-NMR (80 MHz; CDCl_3): δ = 5.2-5.8(m, 4H, olefinische Protonen), 6.8-7.6 (m, 6H, Aromaten-H und olefinische Protonen).

2.1.2 *o*-(2,2-Dibromcyclopropyl)styrol (57)^{18c)}

In einem 50 ml-Dreihalskolben mit Tropftrichter, Innenthermometer und KPG-Rührer wurden 5 g (38 mmol) *o*-Divinylbenzol (56), 10.68 g (42 mmol) Bromoform und 80 mg Tetraäthylbenzylammoniumchlorid (TEBA) auf 5-10°C abgekühlt. Innerhalb von 30 min wurden bei dieser Temperatur 35 ml 50%ige NaOH zugetropft. Es wurde 5 h nachgerührt, wobei die Temperatur 30°C nie überschritt. Die Reaktionsmischung wurde auf Eiswasser gegossen und mit Ether fünfmal extrahiert. Mit gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung wurde neutral gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Die Lösungsmittel wurden am Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand im Hochvakuum destilliert. Es wurden 2.6 g *o*-Divinylbenzol (Sdp. 24°C / 0.01 Torr) und 3.95 g (60% ; korrigiert um wiedergewonnenes *o*-Divinylbenzol) *o*-(2,2-Dibromcyclopropyl)styrol (57) (Sdp. 85-90°C / 0.01 Torr) erhalten. Auf diese Weise hergestelltes 57 enthielt laut GC (Sichromat 3/ 160°C / 10 m OV 17) auch Bisaddukt 25, das bei der weiteren Umsetzung hinderlich war. Um das thermisch labile Monoaddukt 57 zu schonen und das Bisaddukt 25 trotzdem zu entfernen wurde HPLC getrennt (Laufmittel: Methanol/ Wasser = 8/2, Ret.-Zeit für 57: 12 min, Durchfluß 6 ml).

¹H-NMR (80 MHz; CDCl_3): δ = 1.9-2.3 (m, 2H, H5a u. H5b), 2.95 ("r" = dd, 1H, H4), 5.4-5.95 (m, 2H, olefinische H), 6.9-7.75 (m, 5H, 4 Aromaten-H, 1 olefinisches H).



2.1.3 1,2-Bis(2,2-dibromocyclopropyl)benzol (25)

In einem 100 ml-Dreihalskolben mit Innenthermometer, Tropftrichter und KPG-Rührer wurden 5 g (38 mmol) *o*-Divinylbenzol (**56**), 192 mg Triethylbenzylammoniumchlorid (TEBA) und 35 ml 50%ige NaOH vorgelegt und heftig gerührt. Innerhalb von 30 min wurden 38.83 g (154 mmol) Bromoform so zugetropft, daß die Innentemperatur 50°C nicht überstieg. Nach Abklingen der Reaktionswärme wurde die Temperatur des Reaktionsgemischs 5 h mit einem Ölbad auf 45-50°C gehalten. Der Kolbeninhalt färbte sich dunkelbraun und wurde dickflüssig, wobei die Viskosität nach einiger Zeit wieder abnahm. Die Reaktionsmischung wurde auf 100 ml Eiswasser gegossen und die wässrige Phase fünfmal mit 100 ml Ether extrahiert. Die vereinigten Etherextrakte wurden einmal mit 50 ml gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung und anschließend mit 100 ml Wasser gewaschen. Es wurde über MgSO₄ getrocknet. Gaschromatographische Analyse (F 22/ 14.4 m OV 17/ 180°C) dieser Lösung wies zwei Produkte im Verhältnis 3:1 (*d,l*:*meso*) auf. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und überschüssiges Bromoform mit der Ölpumpe unter gelindem Erwärmen des Kolbens abgepumpt. Der zurückbleibende braune, ölige Rückstand wurde mit 10-15 ml Ether versetzt und gerührt. Die hierbei anfallenden Kristalle wurden abgenutscht und mit 4-5 ml kaltem Ether gewaschen. Die Mutterlauge wurde eingengt, wieder mit Ether versetzt und gerührt, wobei erneut ein Feststoff auskristallisierte. Dieser Vorgang wurde drei- bis viermal wiederholt. Die so erhaltenen Kristalle wurden aus Ether umkristallisiert. Durch HPLC (Laufmittel: *n*-Hexan, Durchfluß 8 ml/min) wurde die eingeeengte Lösung der beiden Isomeren aufgetrennt. Es wurden insgesamt 7.6 g *d,l*-**25a** (Smp. 153-154°C)^{17b)} und 2.9 g der *meso*-Verbindung **25b** (Smp. 91°C; 78°C²⁰⁾; 73-75°C^{19a)}) erhalten (Gesamtausbeute: 10.5 g = 58%). Reproduzierbarer erfolgte die Auftrennung des Isomerengemisches durch HPLC auf reversed phase Basis (Laufmittel: Methanol/ Wasser = 8/2, Durchfluß: 10 ml/min; Ret.-Zeiten: *d,l*-**25a** 15 min, *meso*-**25b** 19 min).

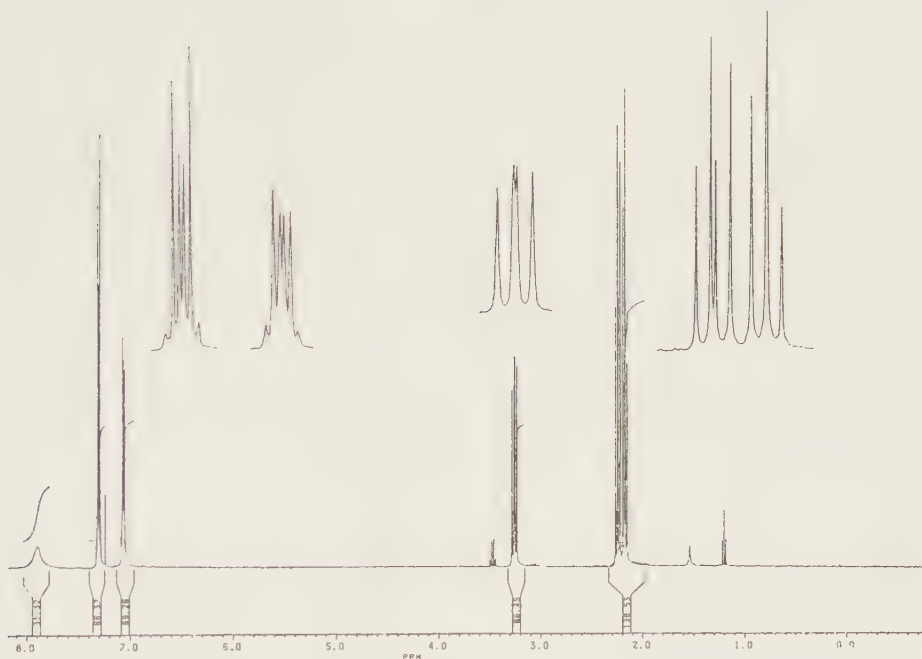
Allgemeiner Hinweis zur Trennung und Charakterisierung der Bisdihalogenarcabenaddukte:

Als nahezu ideal erwies sich die HPLC-Trennung in einer Stahlsäule gefüllt mit Si-60 C₁₈-Material. Als Laufmittel fand ein Methanol/ Wassergemisch Anwendung. Trotz sorgfältiger Probenvorbereitung d.h. Abtrennung der Polymerbestandteile und Reinigung des Rohproduktes über Kieselgel, wurden die Stahlsäulen (insbesondere die innen befindlichen Metallfritten) und das Säulenmaterial stark in Mitleidenschaft gezogen.

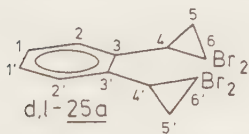
In der analytischen Gaschromatographie erwies sich eine 14.4 m OV 17 Glaskapillarsäule in Verbindung mit einem Sichromat 3, der mit Wasserstoff als Trägergas und einem Splitverhältnis von 1:30 betrieben wurde, als unbegrenzt einsatzfähig. Hohe Temperaturen und relativ hohe Einspritzmengen führten bei Stickstoff-Betrieb und weniger empfindlichen Gaschromatographen zu Zerstörung der GC-Säulen.

d,l-1,2-Bis(2,2-dibromcyclopropyl)benzol (**25a**)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz; CDCl_3): δ = 2.19 (t, J = -8 Hz, J = 9 Hz; A-Teil eines ABX-Systems; 2H), 2.24 (dd, J = 10 Hz; B-Teil des ABX-Systems; 2H), 3.26 (dd, X-Teil des ABX-Systems, 2H), 7.02-7.12 u. 7.27-7.35 (m, AA'BB'-System; je 2H).



$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz; CDCl_3): δ = 26.8 (t, C5 u. C5'), 27.4 (s, C6 u. C6'), 34.5 (d, C4 u. C4'), 127.8 (d), 127.9 (d), 137.5 (s).

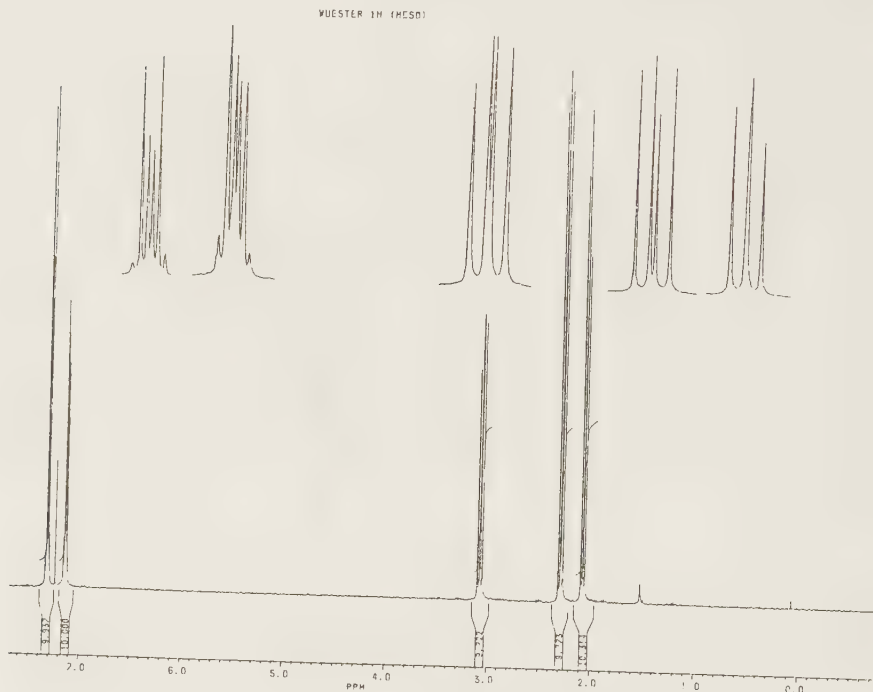


MS (70 eV): m/e = 476, 474, 472, 470 (M^+ ; 0.18%, 0.2%, 0.15%, 0.05%), 397, 395, 393, 391, 389 ($\text{M}^+ - \text{Br}$; 0.6, 1.85, 1.95, 0.65, 0.05), 316, 314, 312 ($\text{M}^+ - 2\text{Br}$; 5, 8, 6), 234, 232 ($\text{M}^+ - 3\text{Br}$; 12, 12), 209(18), 207(20), 199(14), 154(23), 153(55), 152(35), 129(12), 128(100), 127(12), 115(33), 77(12), 76(30), 63(17), 51(11).

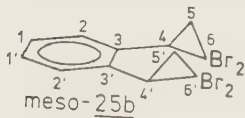
Kristallstrukturdaten von **25a** siehe Anhang

meso-1,2-Bis(2,2-dibromcyclopropyl)benzol (**25b**)

¹H-NMR (400 MHz; CDCl₃): δ = 2.08 ("t" = dd, J = -8 Hz, J = 9 Hz, A-Teil eines ABX-Systems; 2H), 2.29 (dd, J = 11 Hz, B-Teil des ABX-Systems; 2H), 3.07 (dd, X-Teil des ABX-Systems; 2H), 7.1-7.2 u. 7.28-7.37 ppm (AA'BB'-System, je 2H).



¹³C-NMR (100.6 MHz; CDCl₃): δ = 28.0 (t, C5 u. C5'), 28.6 (s, C6 u. C6'), 34.3 (d, C4 u. C4'), 127.5 (d), 128.2 (d), 136.8 (s).



2.2 Umsetzung von 1,2-Bis(2,2-dibromcyclopropyl)benzol (25) mit Methyllithium

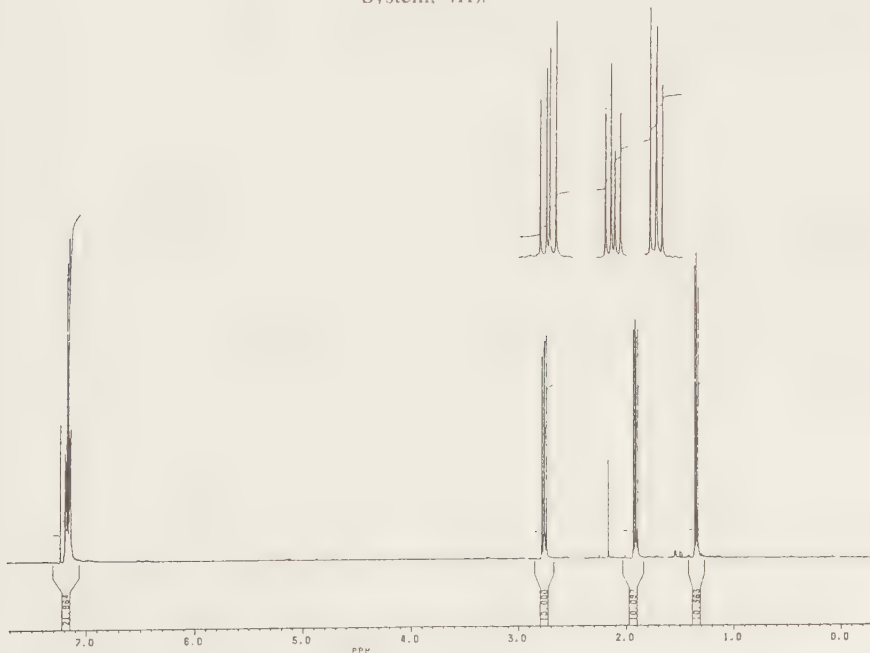
2.2.1 Umsetzung von *d,l*-25a mit Methyllithium bei -78°C

In einem 100 ml-Dreihalskolben mit Septum, Innenthermometer, Argon-Überleitung und magnetischem Rührer wurden 1 g (2.11 mmol) *d,l*-1,2-Bis(2,2-dibromcyclopropyl)benzol (**25a**) in 100 ml wasserfreiem entgastem Ether auf -78°C (Aceton/ Trockeneisbad) abgekühlt. Unter Rühren gab man mit einer Spritze durch das Septum 1.8 ml (2.53 mmol) einer 1.4 M etherischen Methyllithium-Lösung innerhalb von 30 min hinzu und rührte 1 h bei -78°C nach. Man ließ auf 0°C erwärmen. Es wurde mit ca. 30 ml Eiswasser (ebenfalls entgast) hydrolysiert, die etherische Phase abgetrennt und die wässrige dreimal mit je 10 ml Ether extrahiert. Man wusch die vereinigten organischen Phasen mit Wasser neutral (2x30 ml), trocknete sie über MgSO_4 und engte die Lösung am Rotationsverdampfer ein. Man erhielt 600 mg Rohprodukt. Die Auftrennung des Produktgemisches erfolgte durch HPLC (Laufmittel: Methanol/ Wasser = 8/2). Es wurden drei Fraktionen aufgefangen.

Fraktion 1: *r*-1,*t*-2-Dibrom-5,6-benzotricyclo[5.1.0.0^{2,4}]oct-5-en (**30**)²⁰⁾

Ausb.: 385 mg (58%)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz; CDCl_3): δ = 1.35 ("t" = dd, A-Teil eines ABX-Systems, 2H), 1.92 (dd, B-Teil des ABX-Systems, 2H), 2.75 (dd, X-Teil des ABX-Systems, 2H), 7.10-7.23 (m, AA'BB'-System, 4H).



^{13}C -NMR (100.6 MHz; CDCl_3): δ = 31.8 (t), 33.1 (d), 43.4 (s), 126.9 (d), 128.7 (d), 131.8 (s).



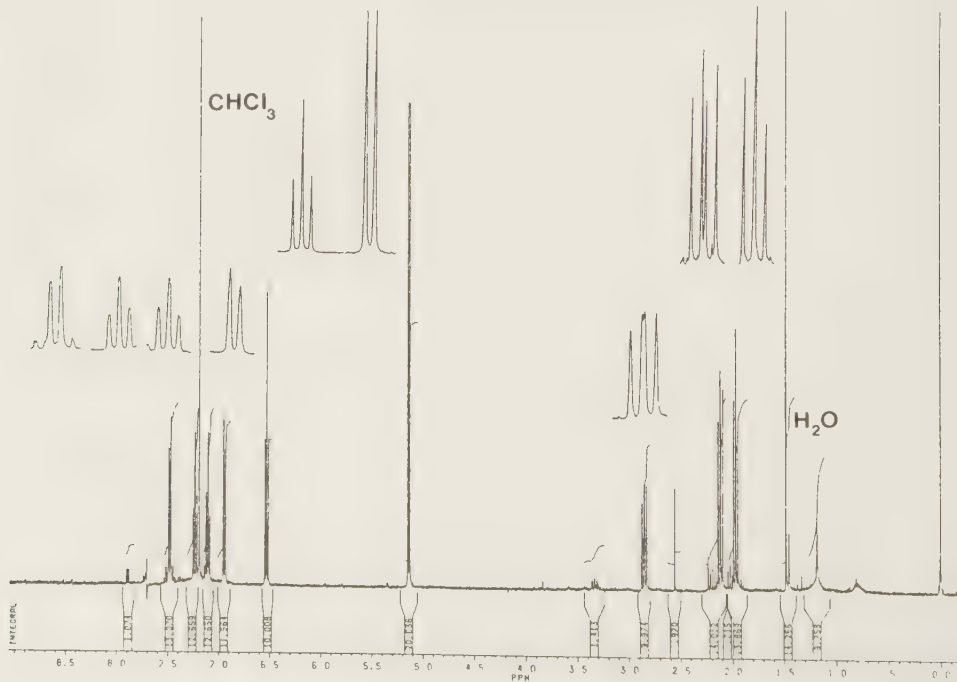
MS (70 eV): m/e = 314 (M^+ , sehr klein), 235, 233 ($\text{M}^+ - \text{Br}$, 29, 30), 186(38), 168(16), 155(19), 154(100), 153(32), 152(16), 141(12), 140(28), 139(15), 129(20), 128(29), 127(23), 115(10), 77(17), 76(27), 63(25), 51(12).

Fraktion 2: 1-(2,2-Dibromocyclopropyl)-2-(1,2-propadienyl)benzol (**41**)

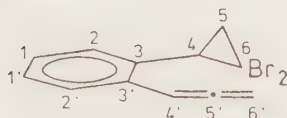
Ausb.: 73 mg (11%)

IR (CDCl_3): 3070, 3040, 3020, 2940, 2860, 1940($\text{C}=\text{C}=\text{C}$), 1600, 1500, 1480, 1460, 1430, 1240, 1120, 1060, 960 cm^{-1} .

^1H -NMR (400 MHz; CDCl_3): δ = 1.97 ("t" = dd, J = -8 Hz, J = 9 Hz, A-Teil eines ABX-Systems, 1H), 2.12 (dd, J = 10 Hz, B-Teil des ABX-Systems, 1H), 2.85 (dd, X-Teil des ABX-Systems, 1H), 5.14 ("d", J = 7 Hz, 2H), 6.02 ("t", J = 7 Hz, 1H), 6.94, 7.1, 7.22, 7.49 (AA'BB'-System, 4H).



^{13}C -NMR (100.6 MHz; CDCl_3): δ = 27.2 (t, C5), 28.1 (d, C6), 34.7 (d, C4), 78.6 (t, C6'), 91.2 (d, C4'), 126.9 (d), 127.1 (d), 128.0 (d), 128.5 (d), 133.5 (s), 134.7 (s), 210.5 (s, C5').



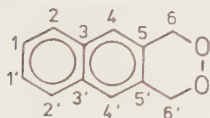
MS (70 eV): m/e = 316, 314, 312(M^+ , 0.5%, 0.9%, 0.5%), 235, 233(M^+ -Br, 5.2, 4.7), 154, 153, 152(M^+ -2Br, 30, 32, 20), 129(12), 128(100), 115(11), 76(14), 63(11).

Fraktion 3: 1,4-Dihydro-2,3-dioxaanthracen (**28**)

Ausb.: 15 mg (4%)

Smp.: 166-167°C (170-172°C)⁹⁰

^1H -NMR (400 MHz; CDCl_3): δ = 5.4 (breites s, 4H, H6 u. H6'), 7.3-7.9 (m, AA'BB'-Spektrum und breites s bei 7.6 (H4 u. H4'); insgesamt 6H).



MS (70 eV): m/e = 187(M^+ +1, 10%), 186(M^+ , 78), 168(13), 155(20), 154(M^+ -O₂, 100), 153(13), 141(11), 140(29), 139(21), 129(26), 128(50), 127(45), 126(19), 77(20), 76(15), 75(11), 63(12), 51(14).

2.2.2 Umsetzung von *meso*-25b mit Methyllithium bei -78°C

Nach der unter 2.2.1 beschriebenen Arbeitsanweisung wurden 200 mg (0.42 mmol) *meso*-**25b** bei -78°C mit 0.8 ml (1.1 mmol) einer 1.3 M etherischen Methyllithium-Lösung in 10 ml wasserfreiem Ether umgesetzt und wie oben beschrieben aufgearbeitet. Es wurden 32 mg (24%) Monoallen **41** und 9 mg (12%) Peroxid **28** neben 95 mg Edukt isoliert.

Führte man die gleiche Reaktion bei 0°C mit den gleichen Mengen an Edukt und Reagenzien durch, so erhielt man 64 mg (48%) Monoallen **41** und 23 mg (29%) Peroxid **28**.

2.2.3 Umsetzung von *d,l*-25a und *meso*-25b mit Methyllithium unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen

In zwei Apparaturen wurden je 100 mg (0.21 mmol) *d,l*-25a bzw. *meso*-25b in ca. 30 ml wasserfreiem Ether gelöst und auf -78°C abgekühlt. Innerhalb von 10 min wurden 0.4 ml (0.54 mmol) einer etherischen Methyllithium-Lösung durch ein Septum in die Lösung gespritzt. Es wurde 90 min bei -78°C nachgerührt. Man ließ auf Raumtemperatur erwärmen und hydrolysierte (weitere Aufarbeitung erfolgte wie in 2.2.1 beschrieben). Die vom Lösungsmittel befreiten Rohprodukte (je ca. 30 mg) wurden ¹H-NMR spektroskopisch untersucht und daraus die relative Zusammensetzung der beiden Produktgemische abgeleitet (siehe Tab. 1; Teil A, Kap. 3.3).

2.3 Reduktion von *r*-1,*t*-2-Dibrom-5,6-benzotricyclo[5.1.0.0^{2,4}]oct-5-en (30)

2.3.1 Reduktion von *r*-1,*t*-2-Dibrom-5,6-benzotricyclo[5.1.0.0^{2,4}]oct-5-en (30) mit Natrium/Ammoniak

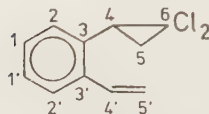
220 mg (9.6 mmol) Natrium wurden in ca. 25 ml zuvor bei -50°C einkondensiertem Ammoniak gelöst. Hierzu ließ man während 15 min 0.5 g (1.6 mmol) 30, gelöst in 15 ml wasserfreiem Ether, zutropfen. Nach 1 h wurde 1 ml Methanol p.a. hinzugegeben. Nach weiteren zwei Stunden entfernte man das Kühlbad und ließ das Ammoniak über Nacht abdampfen. Der Rückstand wurde in Ether aufgenommen. Überschüssiges Natrium wurde vorsichtig mit wenig Wasser zerstört. Die Etherphase wurde abgetrennt, über MgSO₄ getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Man erhielt 225 mg Rückstand, der durch präp. GC (1.5 m SE 30/100/130/130/110 N₂) gereinigt wurde. Man erhielt 59 mg (24%) des Kohlenwasserstoffs 39.

2.3.2 Reduktion von *r*-1,*t*-2-Dibrom-5,6-benzotricyclo[5.1.0.0^{2,4}]oct-5-en (**30**) mit *tert*.-Butyllithium

1 g (3.18 mmol) **30** wurden in 100 ml wasserfreiem Ether gelöst und unter Argon auf -78°C abgekühlt. Innerhalb von 30 min wurden 5.3 ml einer 1.5 M *tert*.-Butyllithium-Lösung (in Pentan) zugetropft. Es wurde 30 min bei -78°C nachgerührt. Danach ließ man auf Raumtemperatur erwärmen, hydrolysierte vorsichtig mit Wasser und separierte die organische von der wässrigen Phase. Die organische Phase wurde mehrmals mit Wasser gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer verblieben 0.361 g eines öligen Rückstandes. Nach präp. GC-Trennung (1.5 m SE 30/100/130/130/110 N₂) erhielt man 312 mg (63%) einer farblosen Flüssigkeit. Die Verbindung war identisch mit der unter 2.3.1 hergestellten.



^{13}C -NMR (100.6 MHz; CDCl_3): δ = 25.4 (t, C5), 34.2 (d, C4), 60.8 (s, C6), 116.5 (t, C5'), 125.3 (d), 127.7 (d), 128.0 (d), 128.1 (d), 132.6 (s), 134.3 (d), 138.9 (s).



MS (70 eV): m/e = M^+ -Peak fehlt, 179, 177(5, 15, M^+ -Cl), 142(28, M^+ -2Cl), 141(44, M^+ -Cl-HCl), 129(12), 116(100), 115(39), 73(10).

EA: $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{Cl}_2$ (213.11) ber. C 62.00 H 4.73 gef. C 61.86 H 4.82

3.1.2 1,2-Bis(2,2-dichlorocyclopropyl)benzol (31)²⁷⁾

Durchführung der Reaktion und Aufarbeitung erfolgte analog 2.1.3. Anstatt Bromoform wurde hier Chloroform verwendet. GC-Analyse deutete die Bildung von zwei isomeren Bisdichlorcarbenaddukten im Verhältnis 1.9:1 an (F 20/ 20 m OV 17/ 160°C) an. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 6.39 g (70% ausgehend von 4 g *o*-Divinylbenzol). Die Auftrennung des Rohproduktes erfolgte durch HPLC (RP- C_{18} ; Laufmittel: Methanol/ Wasser = 8/2; Durchfluß: 5 ml/min). Es wurden 2 Fraktionen aufgefangen.

Fraktion 1: „*meso*“-31

Ausb.: 1.24 g (13.6%)

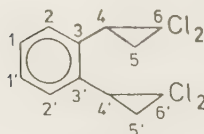
Smp.: 76-77°C (weiße, wachsartige Masse)

Ret.-Zeit (HPLC): 31.9 min

IR (KBr): 3060, 3020, 1490, 1450, 1420, 1290, 1240, 1190, 1110, 1090, 1050, 1030, 950, 930, 860, 770, 750, 730 cm^{-1} .

^1H -NMR (400 MHz; CDCl_3): δ = 1.91 (dd, J = 9 Hz, J = -8 Hz, A-Teil eines ABX-Systems, 2H), 2.1 (dd, J = 11 Hz, B-Teil des ABX-Systems, 2H), 3.03 (dd, X-Teil des ABX-Systems, 2H), 7.08-7.14 (AA'-Teil eines AA'BB'-Systems, 2H), 7.27-7.34 (BB'-Teil des AA'BB'-Systems, 2H).

^{13}C -NMR (100.6 MHz; CDCl_3): δ = 26.1 (t, C5 u. C5'), 33.9 (d, C4 u. C4'), 61.0 (s, C6 u. C6'), 127.6 (d), 128.2 (d), 135.6 (s).



MS (70 eV): m/e = 298, 296, 294(0.5, 1.0, 0.5; M^+ -Peak), 263, 261, 259(1, 3, 4; M^+ -Cl), 227, 225, 223(1, 6, 9; M^+ -2Cl), 189, 187, 185(5, 14, 8; M^+ -3Cl), 165(31), 164(16), 163(100), 162(10), 153(15), 152(22), 151(11), 149(19), 128(44), 127(33), 115(29), 111(10), 109(15), 76(20), 75(10), 63(15), 51(12).

Fraktion 2: „*d,l*“-**31**

Ausb.: 2.74 g (30.1%)
 Smp.: 95-96°C (weiße Kristalle)
 Ret.-Zeit (HPLC): 36.5 min

IR (KBr): 3090, 3060, 3030, 3000, 1600, 1480, 1450, 1420, 1220, 1110, 1050, 950, 930, 890, 780, 760, 740 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz; CDCl_3): δ = 2.0 ("t" = dd, J = 9 Hz, J = -8 Hz, A-Teil eines ABX-Systems, 2H), 2.07 (dd, J = 11 Hz, B-Teil des ABX-Systems, 2H), 3.19 (dd, X-Teil des ABX-Systems, 2H), 7.12-7.2 (AA'-Teil eines AA'BB'-Systems, 2H), 7.28-7.35 (BB'-Teil des AA'BB'-Systems, 2H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz; CDCl_3): δ = 25.1 (t, C5 u. C5'), 34.2 (d, C4 u. C4'), 60.5 (s, C6 u. C6'), 127.7 (d), 129.9 (d), 136.2 (s).

MS (70 eV): m/e = 298, 296, 294(1.0, 2.0, 1.5; M^+), 263, 261, 259 (1, 4, 4; M^+ -Cl), 229, 227, 225(1, 6, 10; M^+ -2Cl), 189, 187, 185(7, 16, 8; M^+ -3Cl), 165(31), 164(16), 163(100), 162(10), 153(17), 152(25), 151(12), 149(21), 128(45), 127(34), 115(29), 109(14), 76(19), 75(11), 51(12), 38(11).

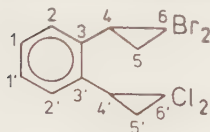
3.2 Umsetzung von „*d,l*“- und „*meso*“-1,2-Bis(2,2-dichlorcyclopropyl)benzol mit Alkylolithiumverbindungen

- 0.2 g (0.68 mmol) „*d,l*“-**31a** wurden in 10 ml wasserfreiem Ether gelöst und unter Argon auf -78°C abgekühlt. Innerhalb von 15 min wurden 1.3 ml (1.69 mmol) einer 1.3 M etherischen Methyllithium-Lösung durch ein Septum in die Lösung getropft. Es wurde 1 h bei -78°C nachgerührt. Man ließ auf Raumtemperatur erwärmen, zerstörte überschüssiges Reagenz mit Wasser und wusch die organische Phase zweimal mit Wasser. Nach Trocknen der Etherphase über MgSO_4 , wurde das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum entfernt. Es konnte nur Edukt **31** nachgewiesen werden.
- Der gleiche Versuch wurde mit 0.2 g (0.68 mmol) der „*meso*“-Verbindung durchgeführt. Auch in diesem Fall wurde nur Edukt **31** isoliert.
- Das gleiche Experiment (wie unter 3.2-a beschrieben) wurde mit „*d,l*“-**31a** und *n*-Butyllithium als Reagenz wiederholt. Neben großen Mengen an Edukt **31** waren im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohprodukts Signale von olefinischen Protonen nachzuweisen (δ = 5.2, d; δ = 6.6, t).

IR (KBr): 3080, 3050, 3020, 3000, 1590, 1480, 1440, 1420, 1220, 1110, 1070, 1050, 940, 870, 780, 770, 760, 740, 680 cm^{-1} .

^1H -NMR (400 MHz; CDCl_3): δ = 2.03 (dd, A-Teil eines ABX-Systems, 1H), 2.10 (dd, B-Teil eines ABX-Systems, 1H), 2.17 ("t" = dd, A-Teil des zweiten ABX-Systems, 1H), 2.23 (dd, B-Teil eines ABX-Systems, 1H), 3.17-3.3 (c, X-Teile der beiden ABX-Systeme, 2H), 7.03-7.16 u. 7.27-7.36 (AA' u. BB'-Teil des AA'BB'-Systems, 4H).

^{13}C -NMR (100.6 MHz; CDCl_3): δ = 25.2 (t, C5 od. C5'), 26.8 (t, C5' od. C5), 27.3 (s, C6), 34.2 (d, C4 od. C4'), 34.6 (d, C4' od. C4), 60.5 (s, C-6'), 127.7 (d), 127.8 (d), 127.9 (d), 136.1 (s), 137.7 (s).



MS (70 eV): m/e = 388, 386, 384, 382(0.2, 0.8, 0.8, 0.4; M^+), 353, 351, 349, 347(0.2, 0.9, 1.0, 0.4; $\text{M}^+ - \text{Cl}$), 307, 305, 303(1.8, 3.3, 1.7; $\text{M}^+ - \text{Br}$), 271, 269, 267 (1.3, 4.5, 3.1), 209, 207(14, 13), 188(15), 165, 163(20, 58), 154(10), 153(35), 152(30), 151(11), 129(13), 128(100), 127(22), 115(44), 111(14), 109(19), 76(34), 63(21), 51(13), 39 (11).

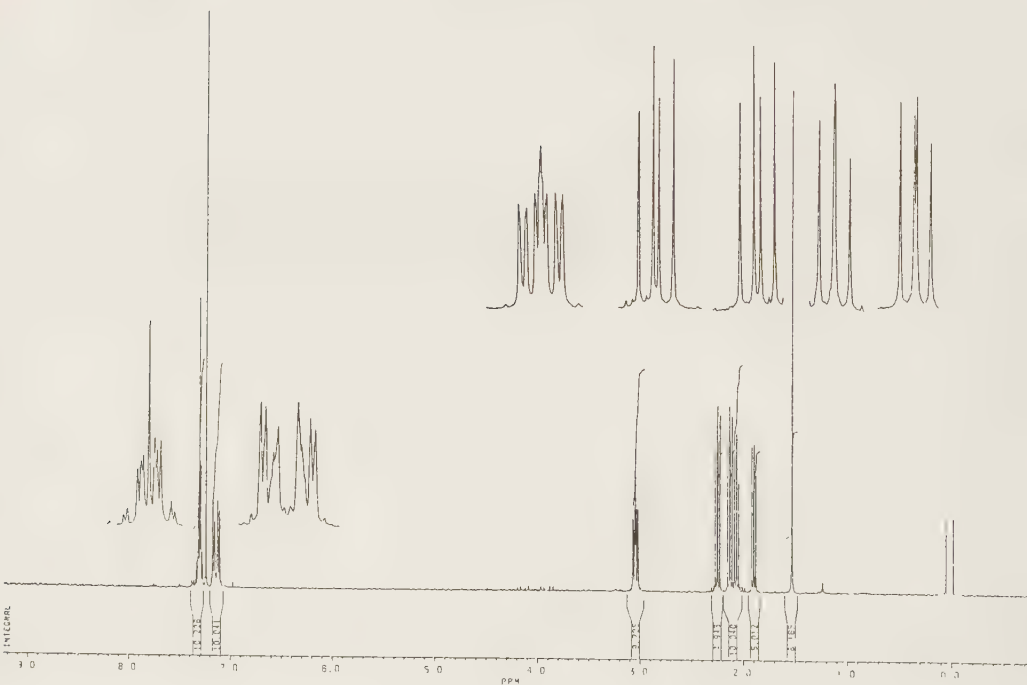
EA: $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{Cl}_2$ (384.93) ber. C 37.44 H 2.62 gef. C 37.55 H 2.73

Fraktion 2: Isomer B: **32b**

Ausb.: 0.95 g (18%; hellbraunes Öl)

Ret.-Zeit (HPLC): 18 min

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz; CDCl_3): δ = 1.9 (dd, A-Teil eines ABX-Systems, 1H), 2.07 ("t" = dd, A-Teil des zweiten ABX-Systems, 1H), 2.13 (dd, B-Teil eines ABX-Systems, 1H), 2.26 (dd, B-Teil eines ABX-Systems, 1H), 3.0-3.1 (c, X-Teile der beiden ABX-Systeme, 2H), 7.08-7.2 u. 7.26-7.36 (AA' u. BB'-Teil eines AA'BB'-Systems, 4H).

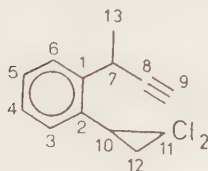


4.2 Umsetzung von 1-(2,2-Dibromcyclopropyl)-2-(2,2-dichlorcyclopropyl)benzol (32) mit Methyllithium

Unter Argon wurden in einem 100 ml-Dreihalskolben 0.5 g (1.3 mmol) **32a** (höher schmelzendes Isomer) in ca. 50 ml wasserfreiem Ether gelöst, auf -78°C abgekühlt und innerhalb von 15 min mit 2.7 ml (3.2 mmol) einer 1.2 M etherischen Methyllithium-Lösung versetzt. Es wurde 1 h nachgerührt. Man ließ auf 0°C erwärmen, zerstörte überschüssiges Reagenz mit Wasser und separierte die organische von der wässrigen Phase. Die Etherphase wurde zweimal mit Wasser neutral gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Die Rohproduktausbeute betrug 313 mg. Es handelte sich laut AGC (Sichromat 1/ 14.4 m OV 17/ 180°C / Wasserstoff als Trägergas; Split 1:30) um sechs Produkte. Die Auftrennung des Reaktionsgemisches konnte teilweise durch HPLC (RP- C_{18} ; Laufmittel: Methanol/Wasser : 75/25) erreicht werden.

(a) 1-(1-Methyl-2-propinyl)-2-(2,2-dichlorcyclopropyl)benzol (**59**)

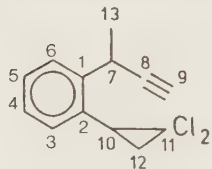
$^1\text{H-NMR}$ (80 MHz; CDCl_3): δ = 1.55 (d, 3H, H13), 1.95 (dd, 2H, H12), 2.23 (d, 1H, H9), 2.9 ("t" = dd, 1H, H10) 4.2 (dq, 1H, H7), 6.9-7.8 (m, Aromaten-H).



MS (70 eV): m/e = M^+ -Peak fehlt, 229, 227, 225(0.2, 0.8, 1.3; M^+-CH_3), 205, 203(2.4, 7.3; M^+-Cl), 167(25; M^+-2Cl), 165(15), 153(24), 152(45; $\text{M}^+-2\text{Cl}-\text{CH}_3$), 142(100; $\text{M}^+-\text{CH}_2=\text{CCl}_2$), 141(92), 139(13), 128 (15), 115(34), 76(14), 63(17), 51(13), 39(10).

(b) 1-(Methyl-2-propinyl)-2-(2,2-dichlorocyclopropyl)benzol (**59**)

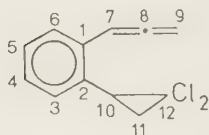
$^1\text{H-NMR}$ (80 MHz; CDCl_3): δ = 1.66 (d, 3H, H13), 1.98 (dd, 2H, H12), 2.19 (d, 1H, H9), 3.05 ("t" = dd, 1H, H10), 4.14 (dq, 1H, H7), 6.9-7.7 (m, 4H, Aromaten-H).



MS (70 eV): m/e = M^+ -Peak fehlt, 227, 225, 223(0.2, 0.8, 1.3; $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 205, 203(2.4, 7.3; $\text{M}^+ - \text{Cl}$), 167(24; $\text{M}^+ - 2\text{Cl}$), 165(14), 153(24), 152(45; $\text{M}^+ - 2\text{Cl} - \text{CH}_3$), 142(100, $\text{M}^+ - \text{CH}_2 = \text{CCl}_2$), 141(91), 139(12), 128(14), 115(34), 76(14), 63(17), 51(14), 39(10).

(c) 1-(1,2-Propadienyl)-2-(2,2-dichlorocyclopropyl)benzol (**53**)

$^1\text{H-NMR}$ (80 MHz; CDCl_3): δ = 1.93 ("dd", 2H, H11), 2.9 ("t" = dd, 1H, H10), 5.18 (d, 2H, H9), 6.55 (t, 1H, H7), 6.9-7.6 (m, Aromaten-H).

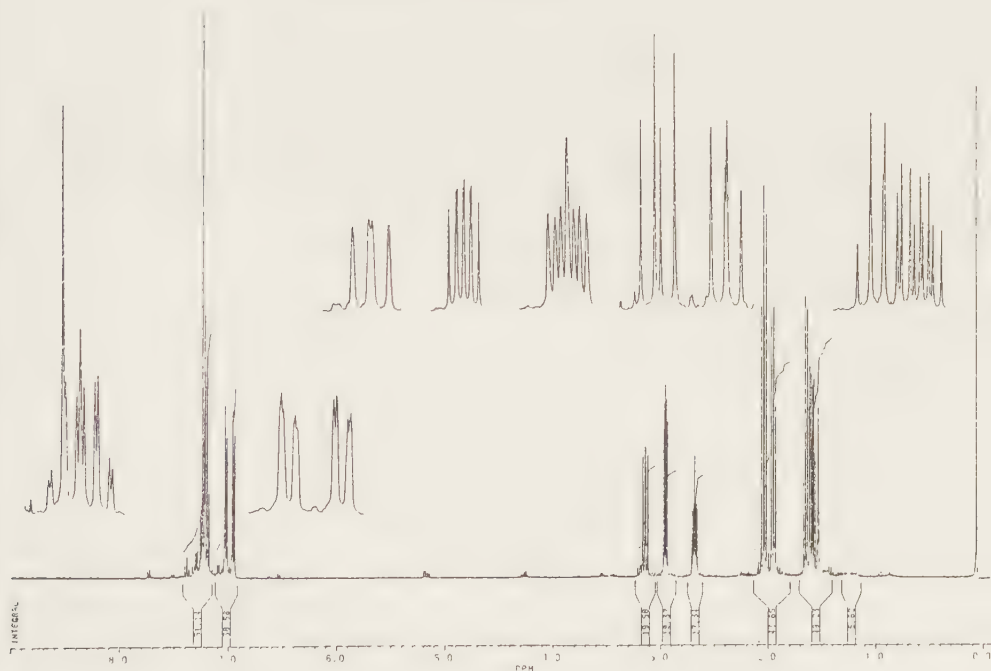


(d) 1-(2-Bromcyclopropyl)-2-(2,2-dichlorcyclopropyl)benzol (**51**)

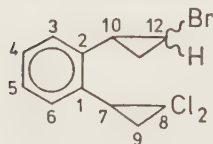
MS (70 eV): m/e = M⁺-Peak fehlt, 273, 271, 269(1, 2, 1; M⁺-Cl), 227, 225(14, 22; M⁺-Br), 203(12), 191, 189(12, 44; M⁺-Br-HCl), 167(15), 165(13), 163(34), 155(17), 154 (58; M⁺-Br-2HCl), 153(92), 152(40), 151(19), 149(15), 143(35), 141(27), 139(13), 130(20), 129(94), 128(100), 127(47), 126(14), 116(34), 115(70), 113(13), 111(60), 109(88), 102(16), 89(16), 77(34), 76(44), 75(23), 74(13), 64(19), 63(36), 62(11), 51(35), 44(34), 43(11), 40(30), 39(40).

(e) 1-(2-Bromcyclopropyl)-2-(2,2-dichlorcyclopropyl)benzol (**60**)

¹H-NMR (400 MHz; CDCl₃): δ = 1.55-1.68 (m, zwei ineinander geschachtelte dd, je 1H), 1.95 (dd, 1H), 2.04 (dd, 1H), 2.64-2.73 (m, 1H), 2.92-2.99 (m, 1H), 3.14 (dd, 1H), 6.93-7.28 (m, Aromaten-H).



^{13}C -NMR (100.6 MHz, CDCl_3): δ = 17.4 (t, C11), 20.7 (d, C10), 25.2 (d, C7), 25.2 (t, C9), 34.3 (d, C11), 60.7 (s, C8), 125.1 (d), 126.8 (d), 127.8 (d), 128.0 (d), 135.1 (s, C1 od. C2), 140.1 (s, C2 od. C1).



MS (70 eV): m/e = M^+ -Peak fehlt, 273, 271, 269(0.5, 2, 1; M^+ -Cl) 227, 225(19, 27; M^+ -Br), 191, 189(16, 51; M^+ -Br-HCl), 163(25), 155(22), 154(64), 153(100; M^+ -Br-2HCl), 152(33), 151(14), 149(13), 141 (20), 139(11), 130(11), 129(97), 128(80), 127(43), 126(13), 116(33), 115(68), 113(12), 111(56), 109(90), 102(13), 89(15), 77(33), 76(43), 75(23), 74(11), 64(20), 63(35), 62(11), 51(35), 50(16), 44(17), 40(16), 39(34).

4.3 Umsetzung des unter 4.2 erhaltenen Reaktionsgemisches mit *tert.*-Butyllithium

Zu ca. 5 ml der unter 4.2 erhaltenen Reaktionsmischung wurden bei -78°C 0.9 ml einer 1.5 M *tert.*-Butyllithium-Lösung (in Pentan) hinzugegeben. Es wurde 30 min bei -78°C nachgerührt. Danach ließ man auf Raumtemperatur erwärmen, hydrolysierte vorsichtig mit Wasser und separierte die organische von der wässrigen Phase. Die organische Phase wurde mehrmals mit Wasser gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Beim GC-Vergleich dieses Materials mit authentischen Proben von **39** und 1,2-Bisdicyclopropylbenzol, konnten nur wenige Prozent des letzteren nachgewiesen werden.

5. Synthesen und Reaktionen zu Teil A, Kapitel 6

5.1 Synthese von 1-(2,2-Dibromcyclopropyl)-2-(2-bromcyclopropyl)benzol (33)

2.78 g (10.9 mmol) 1-Vinyl-2-(2,2-dibromcyclopropyl)benzol (**57**) wurden in 30 ml wasserfreiem *n*-Pentan gelöst und mit 2.02 g (10.9 mmol) Natrium-*bis*-trimethylsilylamid versetzt. Anschließend ließ man 1.9 g (10.9 mmol) Dibrommethan schnell zutropfen. Dabei erwärmte sich die Reaktionsmischung um ca. 5-6°C. Es wurde 2 h bei Raumtemperatur nachgerührt. Danach wurde das Reaktionsgemisch auf ca. 20 ml Eiswasser gegossen. Die organische wurde von der wässrigen Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wurde dreimal mit je 15 ml *n*-Pentan extrahiert. Man wusch die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung und trocknete 2 h über MgSO_4 unter Rühren. Diese getrocknete Lösung wurde erneut mit der gleichen Menge Natrium-*bis*-trimethylsilylamid und Dibrommethan zur Reaktion gebracht. Nach 6-7 Zyklen dieser Art wurden ca. 2.8 g (65%) Rohprodukt des Isomerengemisches erhalten.

IR vom Isomerengemisch (CDCl_3): 3150, 3070, 3040, 3010, 2980, 2930, 2900, 1605, 1490, 1455, 1430, 1380, 1290, 1260, 1240, 1115, 1090, 1050 cm^{-1} .

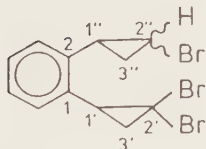
Die ^1H -NMR Daten wurden aus mit Hilfe der HPLC angereicherten Proben des jeweiligen Isomeren bestimmt.

Isomer A

^1H -NMR (400 MHz; CDCl_3): δ = 1.33-1.40 (zwei ineinandergeschachtelte dd, 1H, $\text{H}^{3''}$), 1.78-1.86 (zwei ineinandergeschachtelte dd, 1H, $\text{H}^{3''}$), 2.0-2.08 (dd, 1H, $\text{H}^{3'}$), 2.15-2.22 (dd, 1H, $\text{H}^{3'}$), 2.44-2.53 (dd, 1H, $\text{H}^{1''}$), 3.02-3.1 (dd, 1H, $\text{H}^{1''}$), 3.45-3.52 (m, 1H, $\text{H}^{2'}$), 7.0-7.35 (m, 4-Aromaten-H).

^{13}C -NMR (100.6 MHz; CDCl_3): δ = 15.4 (t), 20.2 (d), 24.5 (d), 27.5 (t), 28.6 (s), 34.9 (d), 126.7 (d), 127.1, 127.8, 128.4, 136.8 (s), 137.7 (s).

GC/MS-Kopplung (10 m OV 101/ 70-200°C): m/e = 396, 394, 392 (alle drei Peaks unter 1%; M^+), 317, 315, 313 (7, 18, 8; M^+-Br), 235, 233 (11, 10; M^+-2Br), 201, 199, 197 (14, 30, 15; $\text{C}_3\text{H}_4\text{Br}_2$), 155 (60), 154 (100; M^+-3Br), 153 (53), 152 (23), 129 (47), 128 (50), 127 (21), 116 (13), 115 (43), 77 (27), 76 (35), 64 (19), 63 (25), 51 (25), 50 (11), 39 (22).



Isomer B

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz; CDCl_3): δ = 1.44-1.53 (zwei ineinandergeschachtelte dd, 1H, H3''), 1.67-1.75 (zwei ineinandergeschachtelte dd, 1H, H3''), 2.07-2.13 (dd, 1H, H3'), 2.15-2.23 (dd, 1H, H3'), 2.54-2.63 (dd, 1H, H1''), 3.07-3.14 (dd, 1H, H1'), 3.56-3.64 (m, 1H, H2''), 7.02-7.38 (m, 4-Aromaten-H).

GC/MS Kopplung (10 m OV 101/ 70-200°C): m/e = 396, 394, 392(alle drei Peaks unter 1%; M^+), 317, 315, 313(7, 15, 8; $\text{M}^+ - \text{Br}$), 235, 233(13, 11; $\text{M}^+ - 2\text{Br}$), 201, 199, 197 (16, 28, 15; $\text{C}_3\text{H}_4\text{Br}_2$), 155(63), 154(100, $\text{M}^+ - 3\text{Br}$), 153(55), 152(22), 129(52), 128(51), 127(21), 116(12), 115(41), 77(22), 76(31), 64(15), 63(19), 51(19), 39(14).

5.2 Umsetzung von 1-(2,2-Dibromcyclopropyl)-2-(2-bromcyclopropyl)benzol (**33**) mit Methyllithium

Unter Argon wurden 0.5 g (1.27 mmol) Isomerengemisch **33** in 30 ml wasserfreiem Ether gelöst. Innerhalb von 15 min wurden bei -78°C 2.43 ml einer 1.3 M Methyllithium-Lösung in Ether hinzugetropft. Es wurde 30 min bei dieser Temperatur nachgerührt. Man ließ auf 0°C erwärmen und hydrolysierte. Die wässrige Phase wurde abgetrennt und die organische Phase dreimal mit je 15 ml Wasser gewaschen, über MgSO_4 getrocknet, im Vakuum eingeeengt und gaschromatographisch analysiert (Sichromat 3/ 10 m OV 17/ 130°C). Es entstanden sechs Produkte.

Durch HPLC konnte nur eine teilweise Anreicherung der einzelnen Komponenten erreicht werden. Von den abgetrennten Fraktionen wurden $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (80 MHz; CDCl_3) aufgenommen. Weiterhin wurde das unbehandelte Produktgemisch durch GC/MS-Kopplung analysiert (10 m OV 101/ 70-200°C).

Jede der fünf HPLC-Fractionen wurde gaschromatographisch auf die Anzahl und den Anteil der einzelnen Komponenten hin überprüft. Weiterhin wurden $^1\text{H-NMR}$ - und IR-Spektren der einzelnen Fraktionen aufgenommen. Die Korrelation dieser Daten ermöglichte es, folgende Zuordnungen zu treffen.

Produkt	Ret-Zeit	%	Zuordnung
a	193	12.7	67
b	268	31.3	67
c	644	15.5	68
d	656	10.0	68
e	680	19.5	68
f	879	11.1	

GC/MS-Kopplungen der Produkte a bis f:

Produkt (a): MS (20 eV): m/e = 236, 234(1.4, 1.4; M⁺), 156(13), 155(100; M⁺-Br), 154(24), 153 (46), 152(25), 127(27), 115(26), 77(17), 76(15), 63(20), 51(18), 39(14).

Produkt (b): MS (20 eV): m/e = 236, 234(1.8, 1.9; M⁺), 156(14), 155(100; M⁺-Br), 154(24), 153 (46), 152(24), 129(31), 128(99; M⁺-CH₂=CHBr), 127(27), 115(35), 102(11), 77(17), 76(18), 63(20), 51(19), 39(15).

Produkt (c): MS (20 eV): m/e = 318, 316, 314(0.07, 0.25, 0.08; M⁺), 235, 237(24, 23; M⁺-Br), 156(41), 155(100), 154 (12), 153(18), 141(24), 129(35), 128(47), 127(18), 116(13), 115 (44), 77(19), 76(14), 64(12), 63(14), 51(17), 39(20).

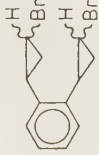
Produkt (d): MS (20 eV): m/e = 318, 316, 314(0.15, 0.31, 0.17; M⁺), 237, 235(28, 29; M⁺-Br), 156(46), 155(100), 141(26), 129(36), 128(47), 115(46).

Produkt (e): MS (20 eV): m/e = 318, 316, 314(0.03, 0.11, 0.09; M⁺), 237, 235(24, 25; M⁺-Br), 156(40), 155(100), 141(22), 129(34), 128(46), 115(43).

Produkt (f): MS (20 eV): m/e = 237, 235(12, 10; M⁺), 165(21), 156(34), 155(100), 153 (20), 141(28), 129(42), 128(61), 127(24), 115(62), 77(36), 76(28), 64(26), 63(33), 51(39), 39(50).

HPLC-Fraktion	Analyse der Fraktion durch GC a b c d e f	Anteil der Substanzen in der jeweiligen HPLC-Fraktion	Korrelation mit ¹ H-NMR-Spektrum 80 MHz; CDCl ₃	Korrelation mit GC/MS-Kopplung IR (CDCl ₃)
I	x x	b/f $\triangleq$ 2/1	 δ = 1.2-1.8 (m, nicht zuzuordnen), 2.1-2.7 (m, 4H), 3.25-3.55 (m, 4H), 5.15 ("d", 4H), 6.55 (t, 2H), 7.1-7.6 (m, 8 Aromaten-H)	b und f zeigen im Massenspektrum nur 1 Bromatom an IR: Allenbande bei 1940 cm ⁻¹
Ia	x x	b/f $\triangleq$ 8/1	¹ H-NMR wie von Fraktion I; die Signale der tertiären H-Atome des Dreirings haben sich vereinfacht; zusätzlich hat sich die Integration verkleinert (es handelt sich demnach wahrscheinlich um jeweils nur ein Proton, d.h. Fraktion I besteht wahrscheinlich aus zwei Isomeren)	IR: Allenbande bei 1940 cm ⁻¹

HPLC-Fraktion	Analyse der Fraktion durch GC a b c d e f	Anteil der Substanzen in der jeweiligen HPLC-Fraktion	Korrelation mit ¹ H-NMR-Spektrum 80 MHz; CDCl ₃	Korrelation mit GC/MS-Kopplung IR (CDCl ₃):
2	x x	c/d $\hat{=}$ 1:1	 Das ¹H-NMR weist Aromaten-H und ein tertiäres, zu einem Bromatom benachbartes, Proton auf. Die Fraktion enthält keine olefinischen Protonen.	c und d zeigen im Massenspektrum jeweils 2 Bromatome.
3	x	Hauptprodukt der Fraktion ist a (der Rest der Produkte $\hat{=}$ 2.7:1)	 δ = 1.1-1.9 (m, nicht zuzuordnen) 2.3-2.7 (m, 1H) 2.8-3.1 (m, 1H) 5.2 ("d", 2H) 6.65 (t, 1H) 6.8-7.6 (m, 4-Aromaten H)	a enthält laut Massenspektrum nur ein Bromatom IR: Allenbande bei 1940 cm ⁻¹

HPLC-Fraktion	Analyse der Fraktion durch GC a b c d e f	Anteil der Substanzen in der jeweiligen HPLC-Fraktion	Korrelation mit ¹ H-NMR-Spektrum	Korrelation mit GC/MS-Kopplung IR (CDCl ₃):
4	x	ca. 80%ig	 400 MHz; CDCl₃: δ = 1.42-1.60 (m, 8H) 2.58-2.71 (zwei ineinander-geschachtelte m, 4H) 2.92-2.98 (m, 2H) 3.0-3.06 (m, 2H) 6.86-7.17 (m, 8-Aromaten H) es handelt sich wahrscheinlich um zwei Isomere	e enthält laut Massenspektrum zwei Bromatome Im IR ist keine Allenbande zu beobachten

5.3 Umsetzung von 1-(2,2-Dibromcyclopropyl)-2-(2-bromcyclopropyl)benzol (33) mit Methyllithium und Reduktion des erhaltenen Reaktionsgemischs mit *t*-Butyllithium

0.2 g (0.51 mmol) Isomerengemisch **33** wurden unter Argon in wasserfreiem Ether gelöst und auf -78°C abgekühlt. Innerhalb von 5 min wurden 0.9 ml (1.3 mmol) einer 1.4 M etherischen Methyllithiumlösung hinzugefügt. Nach 30 min wurden 1.7 ml (2.6 mmol) einer 1.5 M *t*-Butyllithiumlösung innerhalb von 10 min bei -78°C in die Reaktionsmischung eingetropft. Es wurde 1 h nachgerührt. Die Aufarbeitung erfolgte wie unter 5.2 beschrieben. Ein kleiner Teil der Probe wurde gaschromatographisch untersucht (F 20/84 m OV 101/ 160°C). Durch Vergleich der Retentionszeiten mit auf unabhängigem Weg hergestellter Substanz wurde 1,2-Dicyclopropylbenzol nachgewiesen.

6. Synthesen und Reaktionen zu Teil A, Kapitel 7

6.1 Synthese von 1,2-Bis(2,2-dibromcyclopropyl)cyclohex-1-en (34)

6.1.1 1,2,3,4,5,8-Hexahydronaphthalin (82)⁹²⁾

In einen 2 l-Dreihalskolben mit aufgesetztem Trockeneiskühler — der zuvor unter Schutzgas ausgeheizt und auf -60°C abgekühlt worden war — wurde ca. 1 l Ammoniak einkondensiert. Portionsweise wurden innerhalb einer Stunde 69 g (3 Grammatom) Natrium hinzugefügt. Bei -30 bis -35°C ließ man innerhalb 3 h 30 min eine Mischung bestehend aus 144 g Methanol (p.a.) und 99 g (0.75 mol) frisch destilliertem Tetralin unter starkem Rühren zutropfen. Es wurde 1 h nachgerührt. Das Kühlbad wurde entfernt. Man ließ das Ammoniak über Nacht unter Rühren abdampfen. Der weißlich graue Feststoff wurde mit Methanol versetzt, um Natriumreste zu zerstören. Es wurde Wasser zugegeben und mehrmals mit Ether extrahiert. Die Etherextrakte wurden wiederholt mit Wasser farblos gewaschen. Nach dem Trocknen über MgSO_4 wurde das Lösungsmittel am Rotavapor entfernt und der Rückstand im Wasserstrahlvakuum destilliert. Es wurden 87.3 g (87%) eines Kohlenwasserstoffgemischs mit einem Siedepunkt von $86^{\circ}\text{C}/12$ Torr erhalten.

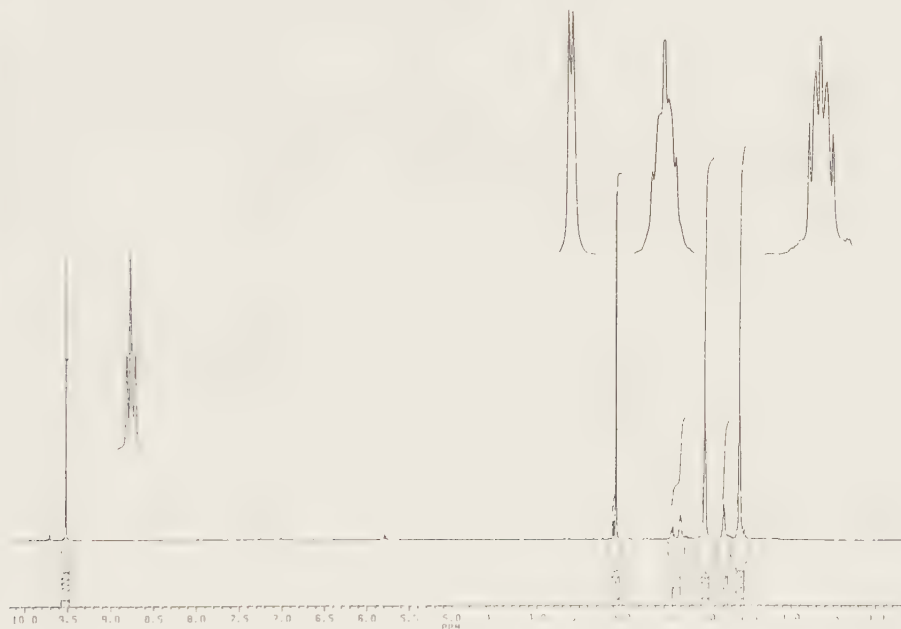
6.1.2 1-Cyclohexen-1,2-diacetaldehyd (83)

14 g (0.1 mol) 1,2,3,4,5,8-Hexahydronaphthalin (82) wurden in Methanol aufgenommen und unter Argon auf -30 bis -40°C abgekühlt. Unter kräftigem Rühren und fortwährender Kühlung wurde die Lösung 4.5 h ozonisiert.⁹³⁾ Anschließend wurde 5 Minuten Argon eingeleitet, um restlichen Ozon zu entfernen. Unter Rühren wurden 10 g (0.15 mol) Zinkpulver portionsweise hinzugefügt und unter Kühlung vorsichtig 75 ml 50%iger Essigsäure in etwas mehr als einer Stunde zugetropft.* Man ließ 1/2 h nachrühren und hydrolysierte mit Wasser, wobei sich überschüssiges Zinkpulver am Boden absetzte. Die Lösung wurde mehrmals mit Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden zweimal mit einer Natriumhydrogencarbonat-Lösung und anschließend mit Wasser gewaschen. Es wurde über MgSO_4 getrocknet, die Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum entfernt und der Rückstand im Hochvakuum destilliert. Man erhielt 5.1 g (31%) eines gelben Öls mit einem Siedebereich von 79 – $85^{\circ}\text{C}/0.05$ Torr. 5 g Edukt fielen als Vorlauf an. Dieses Material wurde beim folgenden Ansatz wieder eingesetzt.

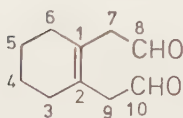
IR (Film): 2940, 2870, 2840, 2730, 1720($\text{C}=\text{O}$), 1430, 1110, 1020 cm^{-1} .

* Nachdem die Hälfte der Essigsäure zugegeben worden war, beobachtete man einen Temperaturanstieg von -40 auf ca. 30°C !

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz; CDCl_3): δ = 1.55-1.68 (m, 4H, 2H an C4 u. 2H an C5), 1.97-2.08 (m, 4H, 2H an C3 u. 2H an C6), 3.08 (d, J = 2 Hz; 4H, 2H an C7 u. 2H an C9), 9.53 (t, J = 2 Hz, 2H, H8 u. H10).



$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz; CDCl_3): δ = 22.3 (t, C4 u. C5), 30.8 (t, C3 u. C6), 48.4 (t, C7 u. C9), 127.0 (s, C1 u. C2), 198.7 (d, C8 u. C10).



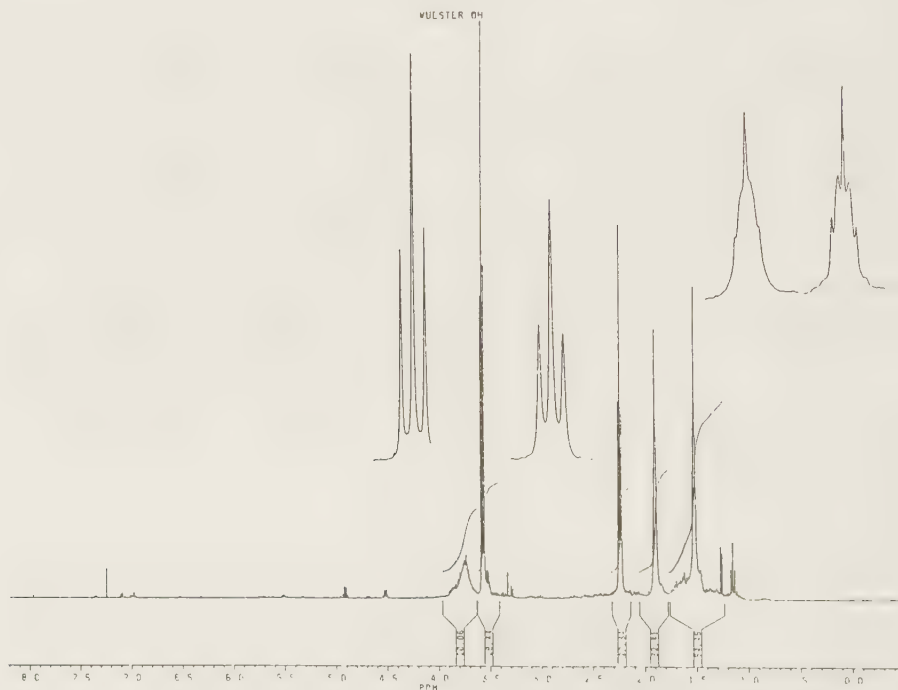
MS (70 eV): m/e = 166(12; M^+), 150(17), 148(21), 137(30), 135(18), 122(23), 120(40), 119(23), 111(20), 109(44), 107 (12), 105(12), 98(23), 97(20), 95(30), 94(26), 93(62), 92(25), 91(67), 85(20), 84(31), 83(16), 81(43), 80(15), 79(53), 78(14), 77(37), 69(12), 68(18), 67(100, C_5H_7^+), 65(17), 57(19), 56(16), 55(76), 53(25), 51(15), 43(28), 41(76), 40(35), 39(53).

6.1.3 1-Cyclohexen-1,2-diethanol (**84**)

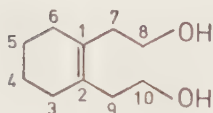
Innerhalb von einer Stunde wurden 9.3 g (56 mmol) Dialdehyd **83**, gelöst in ca. 90 ml wasserfreiem Ether, in eine Aufschlämmung von 1.17 g (30.8 mmol) Lithiumaluminiumhydrid (LiAlH_4) in 100 ml wasserfreiem Ether getropft⁹⁴⁾. Es wurde über Nacht am Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nicht umgesetztes LiAlH_4 wurde mit wenig Methanol zerstört und mit Wasser hydrolysiert. Die wässrige wurde von der organischen Phase separiert und mehrmals mit Ether und Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet, das Solvens im Wasserstrahlvakuum entfernt und der Rückstand im Hochvakuum über eine Zincke-Apparatur destilliert. Es wurden 5.7 g (60%) Diol **84** vom Siedepunkt $120^\circ\text{C}/0.01$ Torr erhalten.

IR (CDCl_3): 3610(-OH), 3570-3040(-OH), 3040-2720, 1690, 1620, 1450, 1440, 1050 ($\text{CH}_2\text{-OH}$) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz; CDCl_3): δ = 1.45-1.60 (m, 4H, 2H an C4 u. 2H an C5), 1.83-1.95 (m, 4H, 2H an C3 u. 2H an C6), 2.23 (t, 4H, 2H an C7 u. 2H an C9), 3.57 (t, 4H, 2H an C8 u. 2H an C10), 3.63-3.87 (breites s, 2H, -OH).



^{13}C -NMR (100.6 MHz; CDCl_3): δ = 23.0 (t, C4 u. C5), 29.1 (t, C3 u. C6), 35.8 (t, C7 u. C9), 60.0 (t, C8 u. C10), 129.2 (s, C1 u. C2).



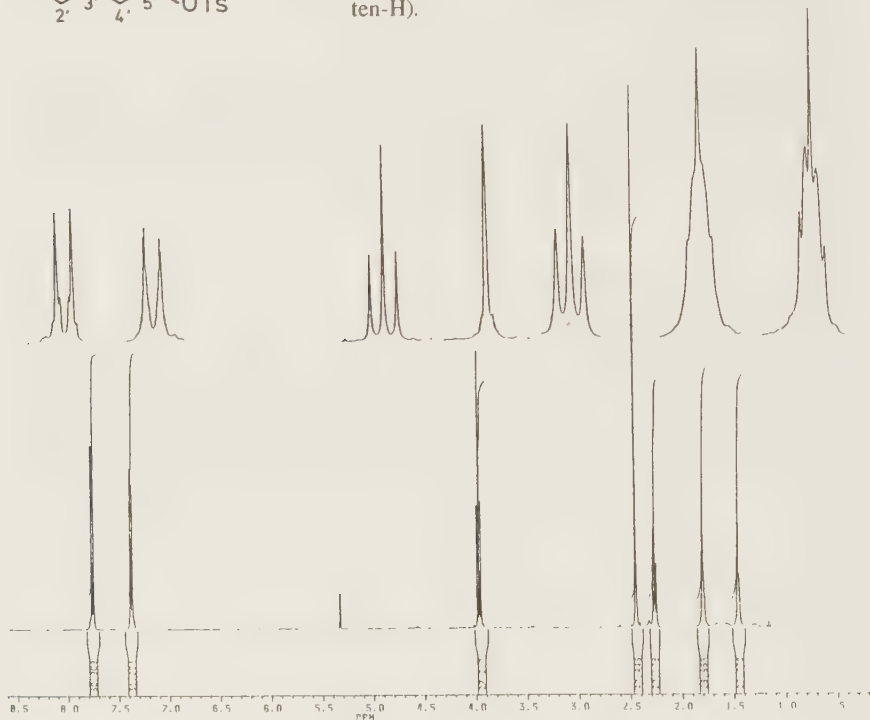
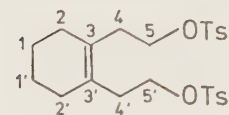
MS (70 eV): m/e = 170(4; M^+), 152(18; $\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$), 123(16), 122(16), 121 (18), 120(18), 109(24), 108(32), 107(24), 106(14), 105(23), 96(12), 95(35), 94(21), 93(91), 92(16), 91 (60), 81(38), 80(21), 79(100), 78 (18), 77(48), 69(12), 68(11), 67 (60), 65(22), 57(18), 55(48), 54 (11), 53(32), 51(14), 43(23), 41(64), 39(44).

6.1.4 1,2-Bis(2-tosylethyl)cyclohex-1-en (85)

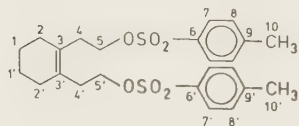
Zu einer Lösung von 5 g (29 mmol) Diol **84** in 20 ml Pyridin wurden bei 0°C innerhalb von 20 min unter Rühren eine Lösung von 12.35 g (65 mmol) Tosylchlorid in 20 ml Pyridin getropft.⁹⁵⁾ Es wurde 1 h bei dieser Temperatur nachgerührt und das Reaktionsgemisch 9 h in den Eisschrank (ca. 5°C) gestellt. Man hydrolysierte mit Eiswasser und extrahierte dreimal mit Ether. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 50%iger Salzsäure, dann mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung ausgeschüttelt und zum Schluß mit Wasser neutralgewaschen. Nach dem Trocknen der Etherphase über MgSO_4 wurde das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum entfernt. Man erhielt 11.1 g (80%) eines gelben Öls.

IR (CD_2Cl_2): 3040, 2920, 2860, 2830, 1590($\text{C}=\text{C}$), 1490, 1450, 1355, 1310, 1290, 1210, 1190, 1170, 1090, 1035, 1015, 900, 810, 765 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz; CD_2Cl_2): δ = 1.40-1.50 (m, 4H, 2H an C1 u. 2H an C1'), 1.73-1.85 (m, 4H, 2H an C2 u. 2H an C2'), 2.27 (t, J = 7 Hz; 4H, 2H an C4 u. 2H an C4'), 2.45 (s, 6H, $2 \times \text{CH}_3$), 3.97 (t, J = 7 Hz; 4H, 2H an C5 u. 2H an C5'), 7.33-7.41 u. 7.72-7.79 (AA'BB'-System, 8H, Aromaten-H).



$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz; CD_2Cl_2): δ = 21.7 (q, C10 u. C10'), 23.0 (t, C1 u. C1'), 29.7 (t), 32.7 (t), 69.0 (t, C5 u. C5'), 127.8, 127.9, 128.1, 128.9, 130.2, 133.4 (s), 145.3 (s, C6 u. C6').



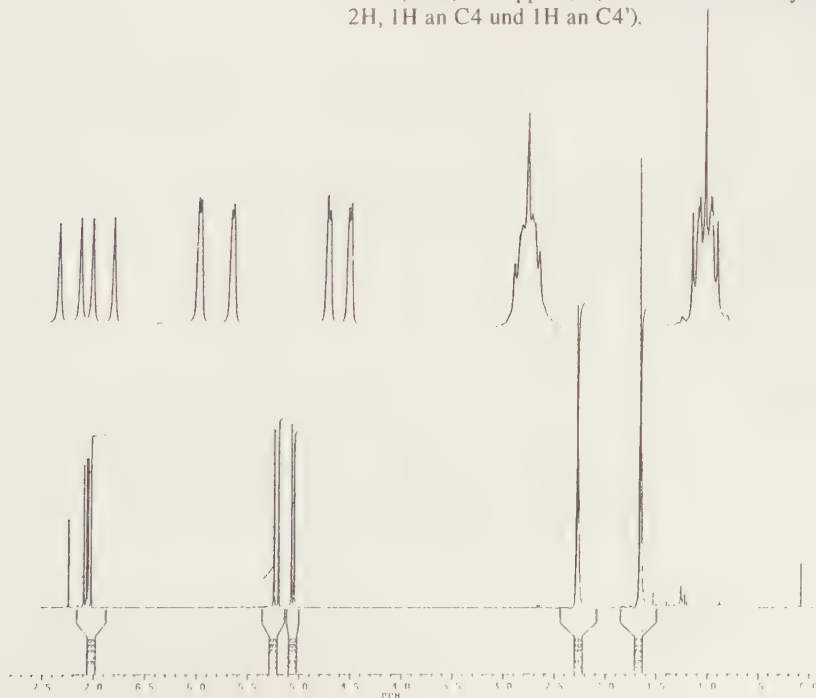
MS (70 eV): m/e = 136(45; $\text{M}^+ - 2 \text{ Ts}$), 106(24), 105(15), 93(28), 91(100, C_7H_7^+), 79(15), 77(25), 67(10), 65(14), 41(12) 40(18).

6.1.5 1,2-Divinylcyclohex-1-en (86)

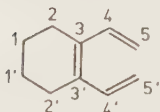
In einer Vakuumapparatur, bestehend aus einem 250 ml Zweihalskolben (2x NS 14.5) mit Septum und Umkondensierstück mit Kühlfalle und Hahn wurden 4.9 g (10.2 mmol) Ditosylat **85** in 37 ml wasserfreiem Dimethylsulfoxid (DMSO) gelöst. Die Apparatur wurde mit einer Ölpumpe auf ca. 0.01 Torr evakuiert und die Kühlfalle auf -78°C (Aceton/Trockeneis) abgekühlt. Eine Lösung aus 2.87 g (25.6 mmol) Kalium-*tert*-butylalkoholat (KO-*t*-Bu) in 50 ml wasserfreiem DMSO wurde portionsweise durch das Septum in die Reaktionslösung gespritzt. Das sich bildende 1,2-Divinylcyclohexen **86** wurde in der mit dem Kolben verbundenen Kühlfalle kondensiert. Man belüftete die Apparatur mit Argon und ließ auftauen. Der Inhalt der Kühlfalle wurde in Wasser gegossen (milchig-weiße Trübung) und die wässrige Phase vier- bis fünfmal mit *n*-Pentan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit einer gesättigten Natriumchlorid-Lösung und mit Wasser gewaschen. Es wurde über MgSO_4 getrocknet. Diese, den Kohlenwasserstoff enthaltene *n*-Pentan-Lösung wurde für die darauffolgende Bisdibromcarbenaddition verwendet. Zur Ausbeutebestimmung und Charakterisierung des entstandenen Produktes wurde die *n*-Pentan Lösung im schwachen Wasserstrahlvakuum (ca. 250 Torr) eingeeengt. Es wurden 0.65 g (47.5%) einer intensiv riechenden Flüssigkeit mit einer GC-Reinheit von 95.9% erhalten (F 20/ 84 m OV 101/ 110°C /Ret-Zeit 36 min).

IR (Film): 3090, 3020, 2930, 2860, 2840, 1610, 1450, 1435, 1420, 1280, 1250, 985, 895 cm^{-1} .

^1H -NMR (400 MHz; CDCl_3): δ = 1.6-1.7 (m, 4H), 2.22-2.32 (m, 4H), 5.07 (dd, J = 11 Hz u. J = 2 Hz, A-Teil des ABX-Systems, 1H an C5 u. 1H an C5'), 5.52 (dd, J = 18 Hz, B-Teil des ABX-Systems, 2H), 7.07 ppm (dd, X-Teil des ABX-Systems, 2H, 1H an C4 und 1H an C4').



^{13}C -NMR (100.6 MHz; CDCl_3): δ = 22.4 (t, C1 u. C1' od. C2 u. C2'), 25.7 (t, C2 u. C2' od. C1 u. C1'), 112.5 (t, C5 u. C5'), 133.0 (s, C3 u. C3'), 133.9 (d, C4 u. C4').



MS (70 eV): m/e = 134(36, M^+), 119(26), 106(19), 105(32), 93(12), 92(33), 91(100, C_7H_7^+), 79(19), 78(14), 77(19), 65(10), 41(15), 39(14).

6.1.6 1,2-Bis(2,2-dibromocyclopropyl)cyclohex-1-en (34)

Die in 6.1.5 hergestellte, das 1,2-Divinylcyclohex-1-en (**86**) enthaltene, *n*-Pentan Lösung wurde auf 200 ml *n*-Pentan aufgefüllt und mit 5.2 g (44.7 mmol) Kalium-*tert*-butylalkoholat versetzt. Zu der auf -30°C abgekühlten Lösung wurden innerhalb von 30 min 7.53 g (29.8 mmol) Bromoform hinzugegeben. Man ließ 2 h bei -30°C nachrühren. Dann ließ man auf 0°C auftauen und goß die Reaktionsmischung auf Eiswasser. Die organische Phase wurde von der wässrigen getrennt und zweimal mit Ether extrahiert. Es wurde über MgSO_4 getrocknet. Nach Entfernen der Lösungsmittel am Rotationsverdampfer wurden 3.6 g Rohprodukt erhalten, das noch Bromoform enthielt. Die gaschromatographische Analyse (Sichromat 3 / 10 m OV 17/ 160°C) wies ein Isomerengemisch (*meso* u. *d,l*) im Verhältnis 1:2 auf. Eine Reinigung erfolgte durch HPLC (RP-C_{18}). Es wurden 250 mg Isomerengemisch (Ausb. 18% bezogen auf Ditosylat **85**) isoliert.

IR (CDCl_3): 2940, 2860, 2840, 1450, 1430, 1380, 1260, 1090, 1050, 1020, 910, 810, 730, 650 cm^{-1} .

^1H -NMR (400 MHz; CDCl_3): δ = 1.4-1.68 (m), 1.7-2.1 (c, enthält 4 dd, die z.T. ineinander verschachtelt sind und einen Teil der Protonen des Cyclohexanrings), 2.47 ("t" = dd), 2.72 ("t" = dd).

^{13}C -NMR (100.6 MHz; CDCl_3): δ = 22.3 (t), 22.4 (t), 26.8 (s), 27.0 (t, unter diesem Signal liegt noch ein Singulett), 27.5 (t), 28.6 (t), 29.2 (t), 34.8 (d), 35.3 (d), 132.7 (s), 133.1 (s).



MS (70 eV): m/e = 482, 480, 478, 476, 474(0.6, 2.3, 3.6, 2.4, 0.65; M^+), 401, 399, 397, 395(6, 15, 16, 6; $\text{M}^+\text{-Br}$), 320, 319, 318, 317, 316, 315(8, 13, 18, 24, 9, 11; $\text{M}^+\text{-2Br}$), 240, 239, 238, 237, 236, 235(4, 36, 44, 55, 42, 19; $\text{M}^+\text{-3Br}$), 213, 211(91, 100), 201, 199, 197 (14, 38, 33), 171, 169(94, 93), 158, 157, 156, 155 (30, 73, 47, 30; $\text{M}^+\text{-4Br}$), 132(48), 131(41), 129 (60), 128(49), 119(32), 118(30), 117(68), 116 (38), 115(79), 91(93), 78(36), 77(67), 65(45), 51(56), 41(46), 39(84).

6.2 Umsetzung von 1,2-Bis(2,2-dibromcyclopropyl)cyclohex-1-en (34) mit Methyllithium

Unter Argon wurden in einem 25 ml-Zweihalskolben 136 mg (0.28 mmol) Isomerengemisch **34** in 15 ml wasserfreiem Ether gelöst und auf -78°C abgekühlt. Durch ein Septum wurden 0.6 ml (0.17 mmol) einer etherischen Methyllithium Lösung innerhalb von 5 min zugespritzt. Es wurde eine Stunde bei -78°C nachgerührt. Man entfernte das Kältebad und hydrolysierte bei 0°C mit 5 ml Wasser. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit Wasser neutral gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach Einengen der Lösung im Wasserstrahlvakuum erhielt man 37 mg Rohprodukt. Durch HPLC (Laufmittel: *n*-Pentan; Durchfluß 10 ml/min) wurden zwei Substanzen isoliert.

Substanz 1: 1-(2,2-Dibromcyclopropyl)-2-(1,2-propadienyl)cyclohex-1-en (**74**)

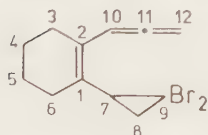
Ausb.: 13 mg (15%)

Ret.-Zeit: 7.5 min (Substanz befindet sich unter Lösungsmittel-Peak)

IR (CDCl_3): 3000, 2920, 2860, 2830, 1925($\text{C}=\text{C}=\text{C}$), 1430, 1365, 1340, 1245, 1230, 1060, 1035, 980, 840 cm^{-1} .

^1H -NMR (400 MHz; CDCl_3): δ = 1.13-1.23 (m, 2H), 1.47-1.62 (m, 3H), 1.69-1.85 (m, 2H), 2.0-2.12 (m, 3H), 2.85-2.93 (m, 1H), 4.96 ("d" mit weiterer Feinaufspaltung, $J = 7$ Hz, 2H), 6.43 (t, $J = 7$ Hz, 1H).

^{13}C -NMR (100.6 MHz; CDCl_3): δ = 15.8 (t, C8), 20.6 (d), 22.4 (t), 22.7 (t), 25.6 (s), 26.9 (t), 27.3 (t), 77.7 (t, C12), 92.8 (d, C10), 127.7 (s, C1 od. C2), 130.1 (s, C2 od. C1), 210.4 (s, C11).



MS (70 eV): m/e = 320, 318, 316(0.3, 0.35, 0.15; M^+), 241, 240, 239, 238, 237(1.6, 2.1, 1.65, 2.7, 3.6; $\text{M}^+ - \text{Br}$), 209(14), 159(40; $\text{M}^+ - 2\text{Br}$), 143(11), 141(15), 132(54), 128(25), 118(17), 117(100), 116(18), 115(39), 105(25), 104(16), 103(11), 93(12), 91(81), 81(15), 79(34), 78(12), 77(34), 76(23), 65(21), 64(10), 63(13), 55(16), 53(17), 51(22), 41(34), 39(40).

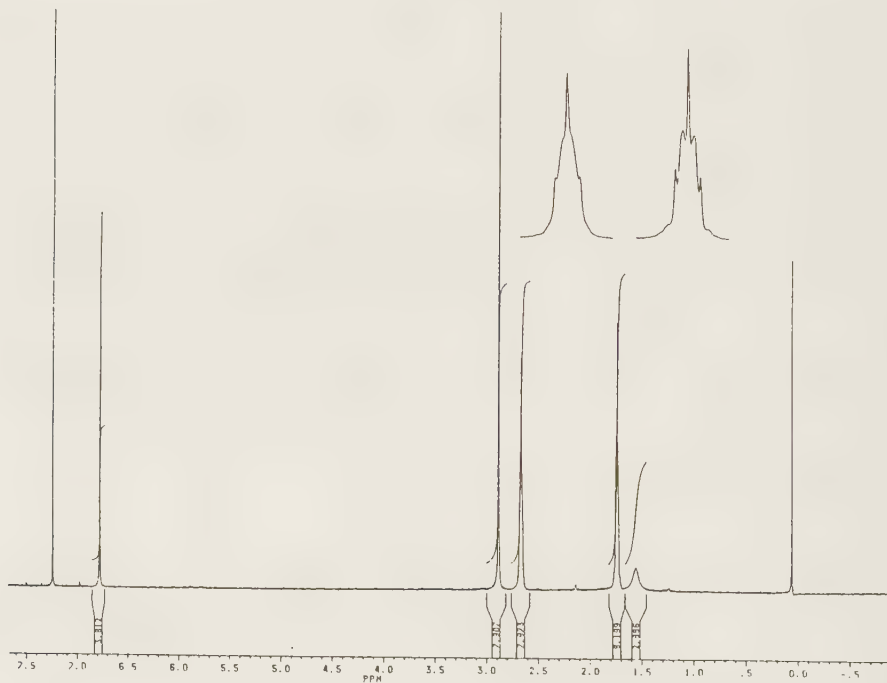
Substanz 2: 79

Ausb.: 21 mg (24%)

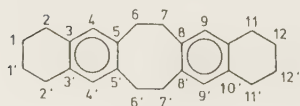
Zersetzungspunkt 235-237°C

IR (CDCl₃): 3000, 2930, 2860, 2840, 1600, 1500, 1440, 1330, 1160 cm⁻¹.

¹H-NMR (400 MHz; CDCl₃): δ = 1.69-1.8 (m, 8H, Protonen an C1, C1', C12, C12'), 2.61-2.72 (m, 8H, Protonen an C2, C2', C11 u. C11'), 2.89 (s, 8H, Protonen an C6, C6', C7 u. C7'), 6.78 (s, 4H, Protonen an C4, C4', C9 u. C9').



¹³C-NMR (100.6 MHz; CDCl₃): δ = 23.3 (t, C1, C1' u. C12, C12'), 28.8 (t), 35.7 (t), 130.3 (d, C4, C4', C9 u. C9'), 134.5 (s), 139.0 (s).



MS (70 eV): m/e = 317(22, $M^+ + 1$), 316(85, M^+), 302(24), 301(100), 288(16), 287(18),
286(13), 171(12), 170(20), 159(42), 158(38), 157(20), 153(22),
152(16), 151(17), 130(21), 129(37), 128(28), 115(26), 91(15).

7. Synthesen und Reaktionen zu Teil A, Kapitel 8

7.1 Synthese von *cis*-1,2-Bis(2,2-dibromcyclopropyl)cyclobutan (37)

Unter Argon wurden in einem 250 ml-Dreihalskolben mit Tieftemperaturthermometer, Tropftrichter und KPG-Rührer zu einer Lösung von 3 g (28 mmol) *cis*-1,2-Divinylcyclobutan, gelöst in 150 ml wasserfreiem *n*-Pentan, und 21.76 g (194 mmol) Kalium-*tert*.-butylalkoholat bei -35 bis -45°C (Aceton/Trockeneiskältebad) innerhalb von 2 h 35 g (139 mmol) Bromoform zugegeben. Es wurde 1 h bei -35°C nachgerührt, dann entfernte man das Kältebad. Bei 0°C wurde der Kolbeninhalt auf Eiswasser gegossen. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige noch dreimal mit Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser neutralgewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Die Lösungsmittel wurden im Wasserstrahlvakuum entfernt und im Hochvakuum überschüssiges Bromoform abdestilliert. Zurück blieben 6.27 g eines dunkelbraunen, dickflüssigen Rückstands. Zwei isomere Bisdibromcarbenaddukte wurden mit Hilfe der HPLC (Laufmittel: *n*-Pentan; Durchfluß: 7.5 ml/min) isoliert.

Isomer A: *cis*-1,2-Bis(2,2-dibromcyclopropyl)cyclobutan (37)

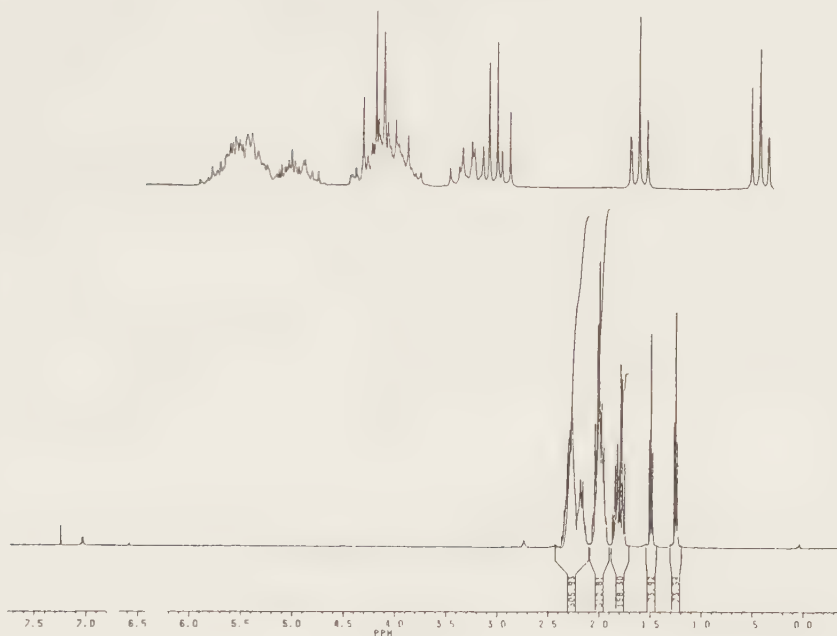
Ausb.: 1.73 g (14%)

Smp.: 73-74°C (weiße Kristalle aus *n*-Pentan)

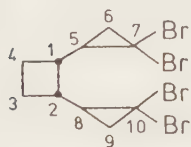
Ret.-Zeit (HPLC): 14.1 min

IR (KBr): 2970, 2930, 2860, 1460, 1435, 1430, 1390, 1290, 1270, 1230, 1220, 1190, 1100, 1045, 1030, 1015, 970, 940, 690, 680, 660 cm⁻¹.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz; CDCl_3): δ = 1.25 ("t" = dd, 1H, Cyclopropan-Proton), 1.55 ("t" = dd, 1H, Cyclopropan-Proton), 1.73-1.89 (m, 2H, Cyclopropan-Protonen), 1.90-2.08 (m, 4H, Cyclopropan- u. Cyclobutan-Protonen), 2.10-2.38 (m, 4H, Cyclobutan-Protonen).



$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz; CDCl_3): δ = 23.8 (t, C3 od. C4), 24.7 (t, C4 od. C3), 28.0 (t, C7 od. C10), 28.2 (s, C6 od. C9), 28.7 (s, C9 od. C6), 29.1 (t, C10 od. C7), 33.1 (d, C5 od. C8), 33.4 (d, C8 od. C5), 41.5 (d, C1 od. C2), 42.0 (d, C2 od. C1).



MS (70 eV): $m/e = 227, 225, 223(5, 11, 5; M^+/2-H), 187, 185(10, 12), 147, 145(35, 38; C_5H_6Br), 105(20), 91(12), 80(36), 79(16), 77(15), 67(13), 66(57; C_5H_6^+), 65(100; C_5H_5^+), 51(23), 41(11), 39(57).$

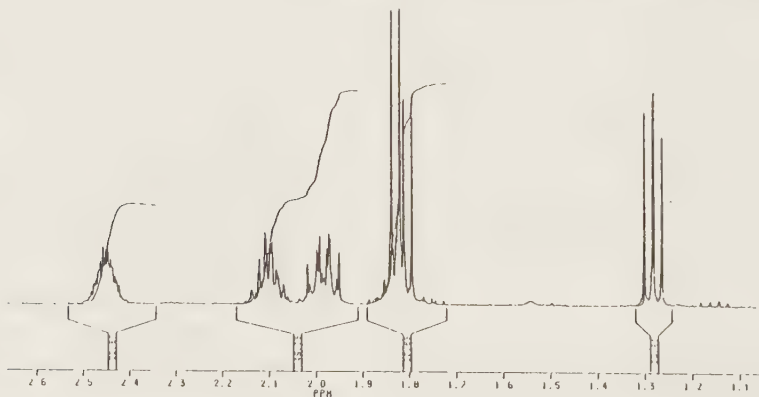
EA: $C_{10}H_{12}Br_4$ (451.82) ber. C 26.58 H 2.68 gef. C 26.66 H 2.76

Isomer B: *cis*-1,2-Bis(2,2-dibromcyclopropyl)cyclobutan (**37**)

Ausb.: 0.93 g (7%)

Ret.-Zeit (HPLC): 15.6 min

1H -NMR (400 MHz; $CDCl_3$): $\delta = 1.29$ ("t" = dd, 2H, Cyclopropan-Protonen), 1.82 ("t" = dd, 4H, Cyclopropan-Protonen), 1.94- 2.05 (m, 2H, Cyclobutan-Protonen), 2.05-2.18 (m, 2H, Cyclobutan-Protonen), 2.39-2.52 (m, 2H, Cyclobutan-Protonen).



^{13}C -NMR (100.6 MHz; $CDCl_3$): $\delta = 23.4$ (t, $J = 135$ Hz, C3 u. C4), 27.1 (t, $J_{K-H} = 165$ Hz, C7 u. C10), 28.3 (s, C6 u. C9), 32.8 (d, C5 u. C8), 41.1 (C1 u. C2).

7.2 Umsetzung von *cis*-1,2-Bis(2,2-dibromcyclopropyl)cyclobutan (**37**) mit Methyllithium

1.38 g (3.1 mmol) kristallines Bisdibromcarbenaddukt **37** wurde in 50 ml wasserfreiem Ether gelöst und unter Argon auf $-78^\circ C$ abgekühlt. Innerhalb von 20 min wurden 5.1 ml (7.6 mmol) einer etherischen Methyllithium-Lösung zugetropft. Man ließ bei dieser Temperatur 1 h nachrühren und entfernte danach das Kältebad. Bei $0^\circ C$ wurde mit Wasser hydrolysiert. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige einmal mit

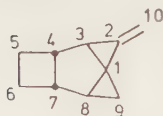
Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser neutralgewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Der Ether wurde im Wasserstrahlvakuum (ca. 200 Torr) entfernt. Es wurden 387 mg Rohprodukt isoliert. Analytische Gaschromatographie (F 20/ 21.5 m OV 101/ 90°C) wies ein komplexes Produktgemisch auf, das starke Zersetzungserscheinungen, besonders der Hauptkomponente, zeigte. Durch HPLC (Laufmittel: *n*-Pentan; Durchfluß: 6 ml/min) konnte 2-Methylentetracyclo[6.1.0.0^{1,3}.0^{4,7}]nonan (**92**) isoliert, durch präp. GC (0.6 m 10% SE 30/70/100/90/130 N₂) das Lösungsmittel entfernt und NMR-spektroskopisch identifiziert werden.

2-Methylentetracyclo[6.1.0.0^{1,3}.0^{4,7}]nonan (**92**)

Ausbeute: 0.179 g (44%)

¹H-NMR (400 MHz; CDCl_3): δ = 1.35-1.47 (m, 3H), 1.78 ("t" = dd, 1H), 1.9-2.02 (m, 3H), 2.05 (dd, 1H), 2.98 -3.08 (m, 1H), 3.15-3.27 (m, 1H), 5.2 (d, 1H), 5.23 ("s", 1H).

¹³C-NMR (100.6 MHz; CDCl_3): δ = 21.7 (t), 23.0 (t), 25.6 (t), 30.8 (d), 35.6 (s, Lage und Zuordnung unsicher), 36.5 (d), 53.3 (d), 53.6 (d), 98.1 (t, C10), 142.0 (s, C2).



Die zweite Fraktion bestand aus mehreren Komponenten. Aufnahme eines IR-Spektrums macht die Anwesenheit einer Allen-Einheit (1950 cm^{-1} , $\text{C}=\text{C}=\text{C}$) wahrscheinlich.

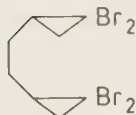
Unter den oben beschriebenen Reaktionsbedingungen wurde auch das flüssige Isomere, *cis*-1,2-Bis(2,2-dibromcyclopropyl)cyclobutan (**37**), mit Methyllithium zur Reaktion gebracht. Es wurde laut GC eine nahezu identische Produktverteilung erhalten.

8. Synthesen und Reaktionen zu Teil A, Kapitel 9

8.1 Synthese von 1,2-Bis(2,2-dibromcyclopropyl)ethan (**36**)

Zu 5 g (11.7 mmol) 1,5-Hexadien, 50 ml 50%iger NaOH und 250 mg Triethylbenzylammoniumchlorid wurden 11.79 g (46.8 mmol) Bromoform so zugetropft, daß die Innentemperatur 35–40°C nie überstieg. Es wurde dabei heftig gerührt. Nach Abklingen der Reaktionswärme wurde die Innentemperatur mit Hilfe eines Ölbad auf 35°C gehalten. Nach 6 h wurde der Kolbeninhalt auf Eiswasser gegossen. Die wässrige Phase wurde fünfmal mit 100 ml Ether extrahiert. Die Etherphase wurde zweimal mit gesättigter Ammoniumchloridlösung geschüttelt und danach dreimal mit je 100 ml Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde über MgSO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Wasserstrahlvakuum entfernt und überschüssiges Bromoform unter gelindem Erwärmen im Hochvakuum abgepumpt. Zurück blieb ein kristalliner Rückstand, der nach zweimaligem Umkristallisieren aus *n*-Pentan, einen Schmelzpunkt von 67–68°C (66–67°C^{37b}; 68–70°C^{17b}) aufwies. Die Ausbeute betrug 1.83 g (36%). Das analytische GC (Sichromat 3/ 14.4 m OV 17/130°C) zeigte ein einheitliches Produkt an. Im ^{13}C -NMR-Spektrum war dagegen eine doppelte Belegung der Kohlenstoffatome zu beobachten.

^{13}C -NMR (100.6 MHz; CDCl_3): δ = 28.4 (t), 28.6 (t), 28.7 (s), 29.0 (s), 30.6, 30.7, 31.1, 31.2.



Aus dem Intensitätsverhältnis der ^{13}C -NMR-Signale ergibt sich ein Isomerenverhältnis von ca. 2:1 ("d,l": "meso").

8.2 Umsetzung von 1,2-Bis(2,2-dibromcyclopropyl)ethan (**36**) mit Methyllithium^{17b, 37b)}

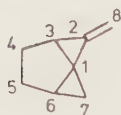
1.5 g (3.5 mmol) **36** wurden in 25 ml wasserfreiem Ether gelöst und unter Argon auf -78°C abgekühlt. Innerhalb von 30 min wurden 7.3 ml einer etherischen 1.2 M Methyllithium-Lösung zugetropft. Es wurde 1 h bei -78°C nachgerührt. Man ließ das Reaktionsgemisch aufwärmen und hydrolysierte vorsichtig mit 5 ml Wasser. Die organische Phase wurde abgetrennt und neutral gewaschen. Es wurde über MgSO_4 getrocknet. Nach Einengen der Probe am Rotationsverdampfer, wurde der Rückstand durch präp. GC (4.5 m CW+10% KOH/ 90/ 120/ 110/ 110 N_2) getrennt. Es wurden 189 mg (20.3%) 1,2,6,7-Octatetraen (**101**) und 602 mg (64.7% d.Th.) 2-Methylentricyclo[4.1.0.0^{1,3}]heptan (**100**) isoliert.

2-Methylentricyclo[4.1.0.0^{1,3}]heptan (**100**)

^1H -NMR (400 MHz; CDCl_3): δ = 1.48–1.58 (c, 2H, H3 u. H6), 1.77–1.89 (c, 2H), 1.86 ("t", H7b od.H7a), 2.07–2.13 (m, 1H, H7a od. H7b), 2.15–2.35 (c, 3H), 5.0 (d, 1H), 5.16 (br. "s", 1H).

Zuordnung einiger Protonen und Kohlenstoffatome konnte mit Hilfe einer C-H Korrelation getroffen werden.

^{13}C -NMR (100.6 MHz; CDCl_3): δ = 25.2 (d, C3 od. C6), 29.8 (t, C7), 30.6 (d, C6 od. C3), 33.3 (s, C1), 39.6 (t, C4 od. C5), 43.8 (t, C5 od. C4), 95.6 (t, C8), 145.2 (s, C2).



8.3 Umsetzung des unter 8.2 erhaltenen Reaktionsgemischs mit *tert.*-Butyllithium

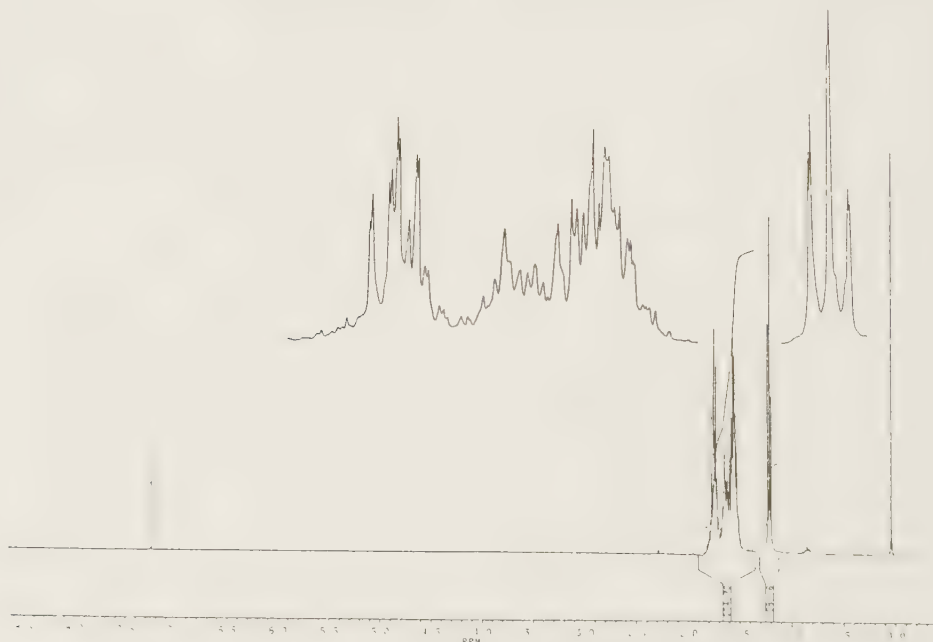
Ca. 2 ml der unter 8.2 hergestellten Reaktionsmischung wurden mit 10 ml auf -78°C abgekühltem wasserfreien Ether versetzt. Innerhalb von 20 min wurden 1.9 ml einer 1.5 M *tert.*-Butyllithium-Lösung (in Pentan) durch ein Septum hinzugefügt. Es wurde 30 min bei -78°C nachgerührt. Danach ließ man die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmen. Man hydrolysierte vorsichtig mit Wasser und trennte die organische Phase ab. Es wurde mit Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Auf drei GC-Säulen unterschiedlicher Polarität konnte kein Tricyclo[5.1.0.0^{2,4}]octan (**102**) durch Vergleich mit einer authentischen Probe nachgewiesen werden.

9. Synthesen und Reaktionen zu Teil A, Kapitel 10

9.1 Synthese von 1,3-Bis(2,2-dibromcyclopropyl)propan (98)

In einer unter Argon ausgeheizten Apparatur (250 ml-Dreihalskolben mit Tieftemperaturthermometer, Tropftrichter mit aufgesetztem Blasenähler und Gaseinleitungsrohr) wurden zu einer Lösung von 3.2 g (33 mmol) 1,6-Heptadien in ca. 150 ml wasserfreiem *n*-Pentan 29.9 g (266 mmol) Kalium-*tert*.-butylalkoholat gegeben. Die heterogene Reaktionsmischung wurde mit einem Diabolo-Magnetrührer kräftig durchmischt und auf -30°C (Aceton/Trockeneiskältebad) abgekühlt. Innerhalb von 1.5 h wurden 33.64 g (133 mmol) Bromoform zugetropft, wobei die Temperatur möglichst konstant auf -30°C gehalten wurde. Die zu Reaktionsbeginn weiße Lösung färbte sich bald bräunlich. Es wurde 30 min nachgerührt und danach das Kältebad entfernt. Bei 0°C wurde der Kolbeninhalt auf Eiswasser gegossen, die organische Phase abgetrennt und die wässrige dreimal mit je 50 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser neutralgewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Die Reinigung erfolgte durch HPLC (RP- C_{18} ; Laufmittel: Methanol/Wasser = 8/2). Es wurden 5.6 g (38%) 1,3-Bis(2,2-dibromcyclopropyl)propan (98) mit einer Reinheit von 97.3% (AGC: 10 m OV 17/ 130°C / 14.2 min) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz; CDCl_3): δ = 1.22 ("t" = dd, 2H), 1.45-1.85 (c, 10H).



^{13}C -NMR (100.6 MHz; CDCl_3): δ = 27.1 (t, wahrscheinlich doppelt belegt), 28.4 (t), 28.5 (t), 29.2 (s), 29.2 (s), 31.2 (d, wahrscheinlich doppelt belegt), 32.1 (t), 32.2 (t).



Aus dem Intensitätsverhältnis der ^{13}C -NMR-Signale ergibt sich ein Isomerenverhältnis von 1:1 (*d,l*:*meso*).

9.2 Umsetzung von 1,3-Bis(2,2-dibromocyclopropyl)propan (98) mit Methyllithium

1.7 (3.87 mmol) 1,3-Bis(2,2-dibromocyclopropyl)propan (**98**) wurden in einer unter Argon ausgeheizten Apparatur (50 ml Dreihalskolben mit Gaseinleitungsrohr, 10 ml Tropftrichter mit aufgesetztem Blasenähler und Tieftemperaturthermometer) in 20 ml wasserfreiem Ether gelöst und auf -78°C gekühlt. Innerhalb von einer halben Stunde wurden 6.9 ml (9.66 mmol) einer etherischen 1.4 M Methyllithium-Lösung zugetropft. Es wurde 1 h bei -78°C nachgerührt. Man ließ auf 0°C erwärmen und hydrolysierte vorsichtig mit 10 ml Wasser. Die organische Phase wurde von der wässrigen abgetrennt, erneut dreimal mit 10 ml Wasser gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach Entfernen der Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum wurden 470 mg eines dunkelbraunen Rückstandes erhalten, der aus dreizehn Komponenten bestand (AGC: 114.5 m OV 101/ 150°C). Nach Kurzwegdestillation wurden die Produkte durch präp. GC (2.4 m SE 30/ 115/140/105/ 80) getrennt.

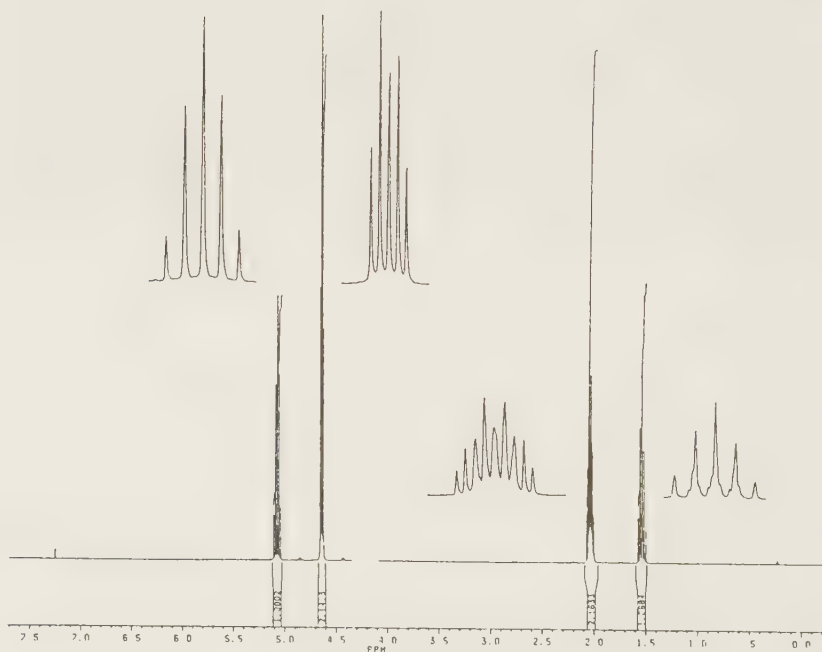
Produkt (a): 1,2,7,8-Nonatetraen (104)

Ausb.: 213 mg (46%, GC-Reinheit 98%)

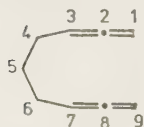
Ret-Zeit: 19.2 min

IR (Film): 3060, 3030, 2980, 2930, 2860, 1950(C=C), 1685, 1435, 860, 840, 755 cm^{-1} .

¹H-NMR (400 MHz; CDCl₃): δ = 1.54 ("quint", J = 8 Hz, 2H an C5), 1.98-2.08 ("no-
nnett", J = 8 Hz, 4H, 2H an C4 u. 2H an C6), 4.63
(t, J = 7 Hz, 2H, je 1H an C1 u. C9), 4.66 (t, J = 7
Hz, 2H, je 1H an C1 u. C9), 5.07 ("quint", J = 7 Hz,
2H, je 1H an C3 u. C7).



¹³C-NMR (100.6 MHz; CDCl₃): δ = 27.6 (t, 2C, C4 u. C6), 28.5 (t, C5), 74.6 (t, C1 u. C9), 89.6 (d, C3 u. C7), 208.6 (s, C2 u. C8).



MS (70 eV): m/e = 120(2; M^+), 119(13), 105(69), 92(47), 91(75), 79(58), 78(18), 77(42), 67(20), 66(100; $M^+ - C_4H_6$), 65(36), 54(10), 53(68), 52(14), 51(23), 50(10), 41(69), 39(67).

Produkt (b) u. (c): 2-(1,2-Propadienyl)bicyclo[3.1.0]hexan (**115**)

Ausb. (b+c): 53 mg (11.4%)

Produkt (b): rel. Ausb.: 12.1%; Ret.-Zeit: 19.6 min

Produkt (c): rel. Ausb.: 1.8%; Ret.-Zeit: 19.5 min

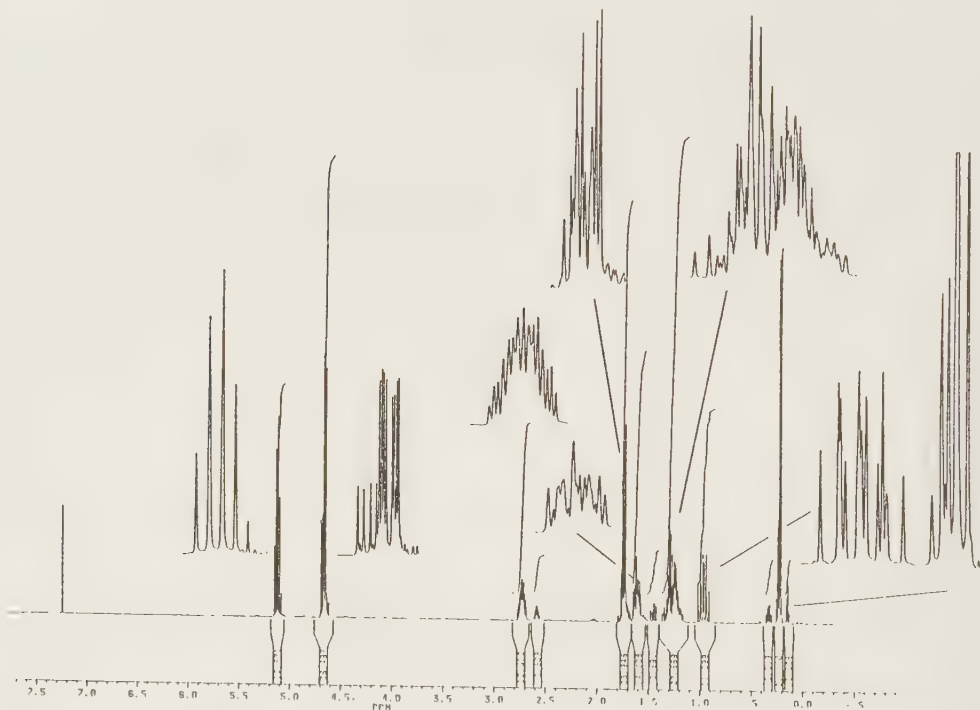
Die beiden Verbindungen (b) und (c) konnten nur durch präp. GC (1.8 m CW/ 100/ 110/ 100/ 100) vom isomeren 1,2,7,8-Nonatetraen (**104**) abgetrennt werden (Ret.-Zeit 23 min; Reinheit > 99.5%).

Für die Aufnahme der spektroskopischen Daten wurde das Isomerengemisch (15:85) verwendet. Durch die unterschiedlichen chemischen Verschiebungen der beiden Isomeren **115** war es möglich, (b) und (c) fast vollständig zu beschreiben.

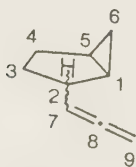
IR (Film): 3030, 2970, 2930, 2860, 1955(C=C=C), 1440, 1260, 865, 845 cm^{-1} .

115 (b):

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz; CDCl_3): δ = 0.19-0.28 (m, 2H an C6), 0.9-1.03 (m, 1H), 1.17-1.38 (m, 2H), 1.53-1.67 (m, 1H), 1.67-1.8 (m, 2H), 2.68-2.79 (m, 1H), 4.6-4.71 (m, 2H an C9), 5.07-5.17 ("quint", 1H an C7).



$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz; CDCl_3): δ = 3.5 (t, C6), 16.8 (d, C5 od. C1), 21.6 (d, C1 od. C5), 26.5 (t, C3 od. C4), 27.4 (t, C4 od. C3), 39.4 (d, C2), 74.8 (t, C9), 92.9 (d, C7), 207.9 (C8).



MS (70 eV): m/e = 120(2; M^+), 105(59), 92(58), 91(77), 81(45, $M^+-C_3H_3$), 79(100), 78(24), 77(70), 66(34), 65(19), 53(27), 51(19), 41(27), 39(50).

115 (c):

1H -NMR (400 MHz; $CDCl_3$): δ = 0.15 (dd, J = 5 Hz, 1H an C6), 0.34 (td, J = 5 Hz u. 8 Hz, 1H an C6), 1.45 (dd, J = 8 Hz u. 13 Hz, 1H), 2.55-2.62 (m, 1H). Die anderen Signale werden vom Isomeren (b) verdeckt.

^{13}C -NMR (100.6 MHz; $CDCl_3$): δ = 6.6 (t, C6), 16.3 (d, C1 od. C5), 21.9 (d, C5 od. C1), 25.4 (t, C3 od. C4), 26.2 (t, C4 od. C3), 38.6 (d, C2), 75.6 (t, C9), 95.2 (d, C7).

MS (70 eV): m/e = 120(1; M^+), 105(34), 92(68), 91(69), 81(35), 80(12), 79(100), 78(19), 77(52), 66(23), 65(18), 53(28), 51(20), 41(30), 40(10), 39(56).

EA: C_9H_{12} (120.19) ber. C 89.94 H 10.06 gef. C 89.86 H 10.15

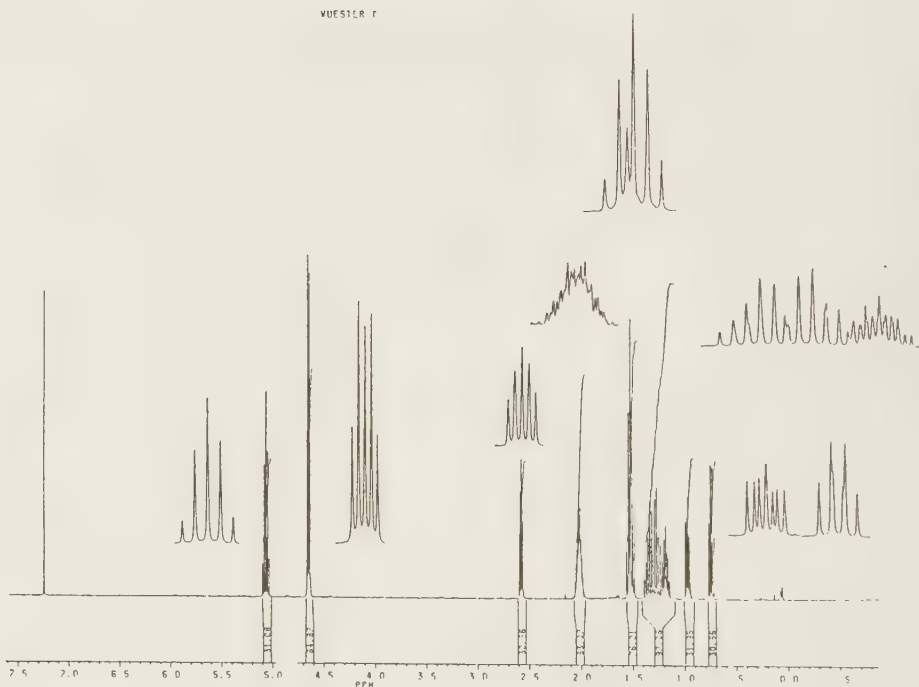
Produkt (d): 1-Brom-2(4,5-hexadienyl)cyclopropan (**112**)

Ausb.: 25 mg (3%, GC-Reinheit 97%)

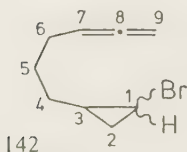
Ret.-Zeit: 30 min

IR (Film): 3000, 2930, 2860, 1955(C=C=C), 1440, 1240, 1030, 860, 840 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz; CDCl_3): δ = 0.74 (dd, 1H an C2), 0.97 ("sept", 1H an C2), 1.13-1.40 (m, 3H, 2H an C4 u. 1H an C3), 1.52 ("quint", 2H an C5), 1.97-2.08 (m, 2H an C6), 2.56 ("quint", J = 4 Hz, 1H an C1), 4.62 (t, J = 4 Hz, 1H an C9), 4.65 (t, J = 4 Hz, 1H an C9), 5.07 ("quint", J = 7 Hz, 1H an C7).



$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz; CDCl_3): δ = 15.9 (t, C2), 19.9 (d, C1 od. C3), 22.7 (d, C3 od. C1), 27.7 (t), 28.0 (t), 32.0 (t), 74.9 (t, C9), 89.7 (d, C7), 208.6 (C8).



MS (70 eV): $m/e = 121, 119(1.75, 1.9; M^+-Br), 94(19), 93(29), 91(14), 79(100), 77(21), 67(69), 66(11), 65(13), 55(16), 54(15), 53(58), 41(45), 39(40).$

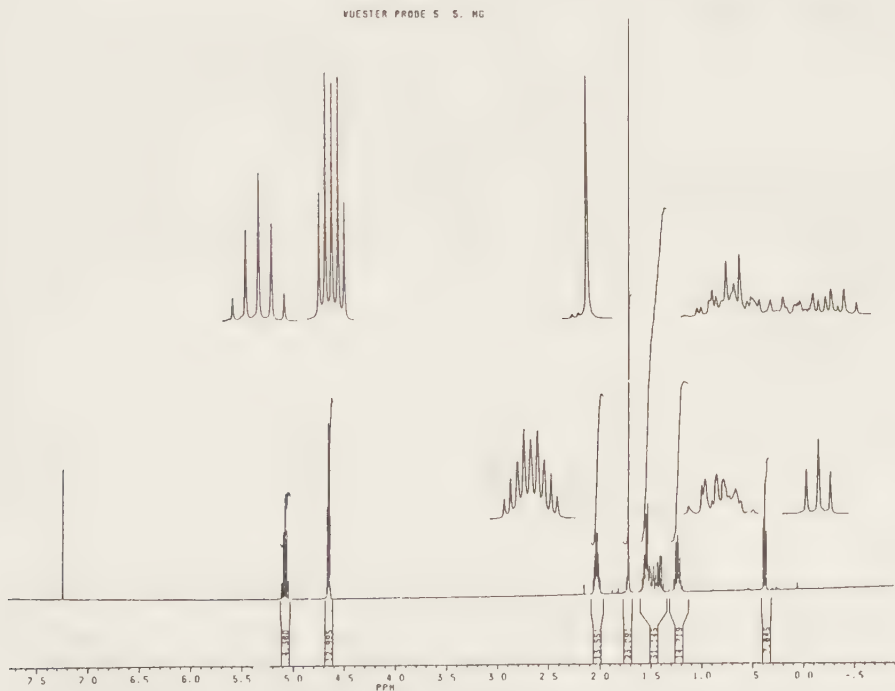
Produkt (e): 1-Brom-1-methyl-2(4,5-hexadienyl)cyclopropan (**113a**)

Ausb.: 31 mg (4%, GC-Reinheit 98%)

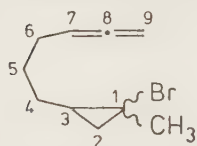
Ret.-Zeit: 32.6 min

IR (Film): 3070, 2970, 2930, 2860, 1955(C=C=C), 1440, 1380, 1150, 1070, 1010, 1025, 865, 845 cm^{-1} .

¹H-NMR (400 MHz; CDCl₃): δ = 0.38 ("t" = dd, J = 7 Hz, 1H an C2), 1.18-1.30 (m, 2H), 1.37-1.60 (c, zwei sich überlagernde Multipletts, 4H), 1.72 (s, 3H, -CH₃), 1.98-2.08 (m = „nonett“, J = 4 Hz, 2H an C5), 4.62-4.68 (2H an C9), 5.08 ("quint", J = 7 Hz, 1H an C7).



^{13}C -NMR (100.6 MHz; CDCl_3): δ = 22.9 (t, J = 159 Hz, C2), 24.6 (d, C3), 27.8 (t, J = 79 Hz), 27.9 (t, J = 127 Hz), 28.6 (t, J = 127 Hz), 33.5 (s, C1), 74.9 (t, C9), 89.7 (d, C7), 208.5 (s, C8).



MS (70 eV): m/e = 148, 146(2.1, 2.2; $\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7$), 135(1.6; $\text{M}^+ - \text{Br}$), 94(20), 93(26), 91(13), 81(19), 79(100), 77(18), 67(36), 66(11), 55(14), 53(47), 41(41), 39(30).

Produkt (f): 1-Brom-1-methyl-2(4,5-hexadienyl)cyclopropan (**113b**)

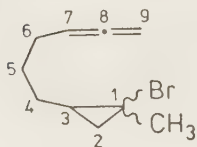
Ausb.: 42 mg (5%, GC-Reinheit 85%)

Ret.-Zeit: 34 min

IR (Film): 1955 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}=\text{C}$)

^1H -NMR (400 MHz; CDCl_3): δ = 0.57 (dd, 1H, Cyclopropan-Proton), 0.7 ("t" = dd, J = 10 Hz, 1H Cyclopropan-Proton), 0.88 (dd, J = 10 Hz, 1H, Cyclopropan-Proton), 1.48-1.67 (m, 4H, 2H an C4 u. 2H an C5), 1.73 (s, 3H, $-\text{CH}_3$), 1.99-2.1 (m = „nonett“, J = 4 Hz, 2H an C6), 4.62-4.69 (m, 2H an C9), 5.10 ("quint", J = 7 Hz, 1H an C7).

^{13}C -NMR (100.6 MHz; CDCl_3): δ = 74.7 (t, C9), 89.9 (d, C7), 208.5 (C8). Die verbleibenden Signale waren nicht eindeutig zuzuordnen, da die Probe zu viele Verunreinigungen enthielt.



MS (70 eV): m/e = 148, 146(1.85, 1.9; $\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7$), 135(2.6; $\text{M}^+ - \text{Br}$), 94(21), 93(30), 91(14), 81(24), 79(100), 77(20), 67 (28), 66(11), 55(17), 53(49), 41(48), 39(35).

9.3 Umsetzung des unter 9.2 erhaltenen Reaktionsgemischs mit *tert.*-Butyllithium

Ca. 1 ml des in 9.2 hergestellten Reaktionsgemischs wurde bei -78°C in 10 ml wasserfreien Ether gegeben. Bei -78°C wurde 1 ml einer 1.5 M *tert.*-Butyllithium-Lösung (in *n*-Pentan) durch ein Septum zugegeben. Es wurde 30 min nachgerührt. Man ließ auf Raumtemperatur erwärmen, hydrolysierte mit Wasser und separierte die organische von der wässrigen

gen Phase. Die organische Phase wurde mit Wasser neutral gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Gaschromatographischer Vergleich auf zwei Säulen unterschiedlicher Polarität (F 20/114.5 m OV 101/120°C; F 20/ 60.5 m Marlophen 814/ 80°C) mit der auf unabhängigem Weg hergestellten Vergleichsverbindung **107**, zeigte die Entstehung von *anti*-Tricyclo[6.1.0.0^{2,4}]nonan (**107**) an.

10. Synthesen und Reaktionen zu Teil B

10.1 Umsetzung von *r*-1,*t*-2-Dibrom-5,6-benzotricyclo[5.1.0.0^{2,4}]oct-5-en (**30**) mit Kalium-*tert*.-butylalkoholat

250 mg (0,8 mmol) **30** und 2 g (7,4 mmol) Diphenylisobenzofuran (DPIBF) wurden in ca. 20 ml Lösungsmittelgemisch (DMSO/THF 1:1) gelöst. Zu der intensiv gelb gefärbten Lösung wurden 214 mg (1,91 mmol) Kalium-*tert*.-butylalkoholat gegeben. Eine spontane Braunfärbung, begleitet von einer geringen Erwärmung, war zu beobachten. Gaschromatographisch konnte nach einer Stunde kein Edukt mehr nachgewiesen werden. Überschüssige Base wurde durch Zugabe von 10 ml Wasser zerstört. Danach wurde mit 30 ml Methylenchlorid versetzt und die organische Phase abgetrennt. Es wurde über Magnesiumsulfat getrocknet. Nicht umgesetztes DPIBF wurde zum großen Teil wiedergewonnen. Dazu wurde das Volumen der Lösung am Rotationsverdampfer auf ca. die Hälfte vorsichtig eingengt, wobei das überschüssige DPIBF kristallisierte. Es wurde abgesaugt und mit wenig Methylenchlorid gewaschen. Dieser Vorgang wurde ein- bis zweimal wiederholt. Mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie (Laufmittel: *n*-Pentan / Methylenchlorid 1:1) wurde überprüft, ob das ausgefallene DPIBF bereits Produkt enthielt. Durch HPLC (Laufmittel: *n*-Pentan / Methylenchlorid 6.5:3.5 / Durchfluß 10 ml/min) wurden drei Produkte isoliert.

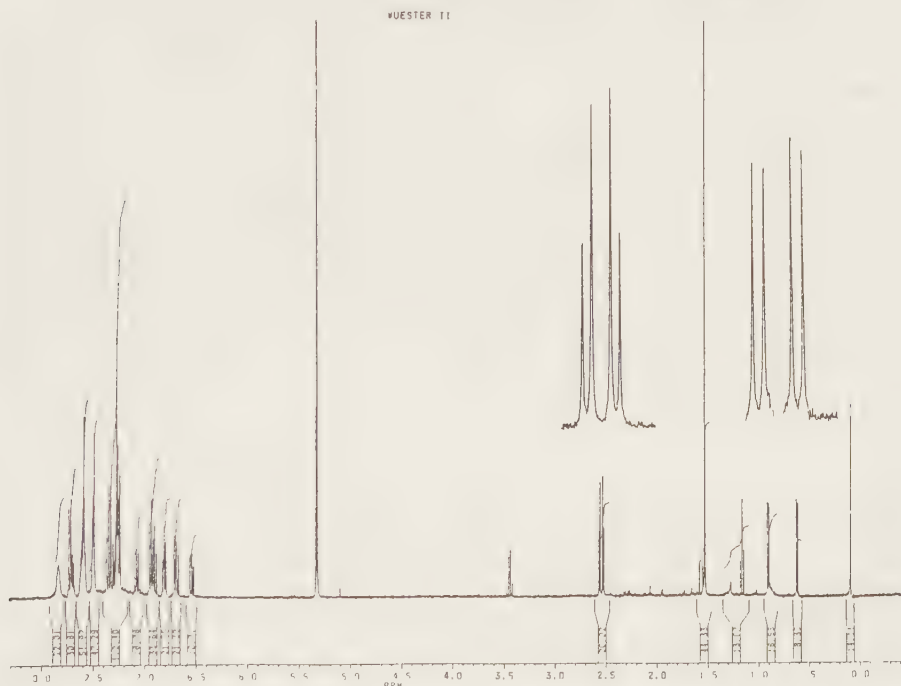
Produkt 1: **159**

Ausb.: 50 mg (9% d. Th.)

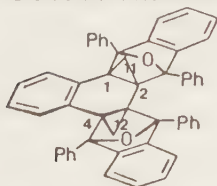
Ret.-Zeit: 8.8 min

IR (KBr): 3060, 3020, 2980, 2960, 1600, 1500, 1490, 1460, 1450, 1340, 1320, 1300, 1260, 1180, 1160, 980, 960, 870, 750, 700 cm⁻¹.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz; CD_2Cl_2): δ = 0.65 (d, $J_{11s,11a}$ = -6 Hz, 1H; H11s od. H11a), 0.9 (d, 1H; H11s od. H11a), 2.55 (AB-System, A-Teil, $J_{12s,12a}$ = -5 Hz, 1H; H12a oder H12s), 2.6 (B-Teil, 1H; H12a oder H12s), 6.5-7.9 (c, 32 Aromaten-H)



$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz; CD_2Cl_2): δ = 31.9 (t; C11 od. C12), 37.7 (s), 38.3 (s), 39.2 (t; C11 od. C12), 39.7 (s), 42.4 (s), 87.8 (s), 91.0 (s), 93.6 (s), 119.5, 120.3, 121.9, 122.7, 125.0, 125.4, 125.5, 125.9, 126.4, 126.6, 127.0, 127.1, 127.4, 127.5, 127.6, 127.7, 128.0, 128.1, 128.4, 128.6, 129.0, 129.5, 130.5, 132.4, 133.3, 135.3, 136.5, 136.9, 137.8, 138.2, 146.0, 146.8, 148.2, 150.3.



MS (70 eV): m/e = 693(15, $M^+ + 1$), 692(26, M^+), 674(10, $M^+ - \text{H}_2\text{O}$), 601(7), 587(11), 569(10), 422(32, $M^+ - \text{DPIBF}$), 421(33), 318(12), 317(43), 315(18), 302(11), 283(14), 272(10), 271(58), 270(100, DPIBF), 209(10), 193(12), 105(85), 77(44), 44(14).

C₅₂H₃₆O₂ ber. 692.2715 gef. 692.2710 (MS)

EA: ber. C 90.14 H5.24 gef. C 89.96 H 5.30

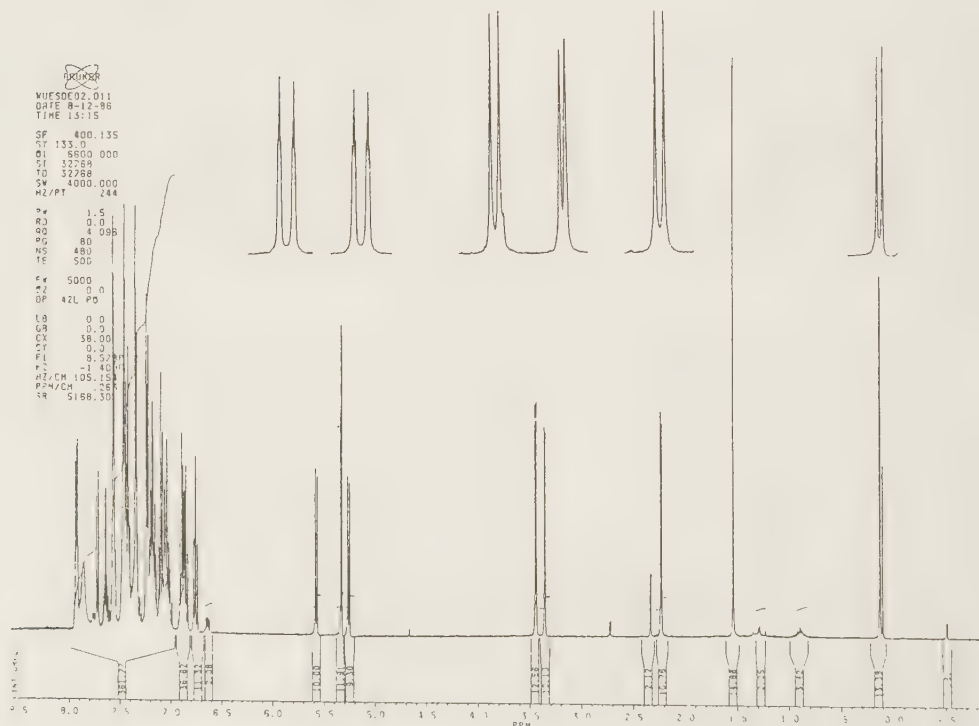
Daten der Kristallstruktur von **159** befinden sich im Anhang.

Produkt 2: **157**

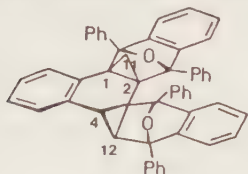
Ret.-Zeit: 13 min

Ausb.: 154 mg (28% d. Th.)

¹H-NMR (400 MHz; CD₂Cl₂): δ = 0.15 (d, J_{4,12} = 3 Hz, 1H, H12), 2.25 (d, J_{11a,11c} = -4.5 Hz, 1H, H11s), 3.35 (d, 1H, H4), 3.45 (d, 1H, H11a), 5.27 („d,, J = 7.5 Hz, 1H; Aromaten H), 5.58 („d,, J = 7.5 Hz, 1H; Aromaten H), 6.7-7.98 (c, 30 Aromaten H).



^{13}C -NMR (100.6 MHz, CD_2Cl_2): δ = 32.6 (d; C4), 38.4 (t; C11), 39.7 (s), 40.5 (s), 41.2 (s); 42.3 (d; C12), 88.1 (s), 88.9 (s), 90.4 (s), 91.8 (s), 119.6, 122.1, 123.4, 125.0, 125.5, 125.7, 125.7, 125.9, 126.4, 128.0, 128.2, 128.3, 128.5, 128.6, 128.7, 128.8, 129.0, 129.1, 129.4, 129.5, 129.6, 129.7, 130.0, 130.1, 134.5 (s), 135.8 (s), 136.4 (s), 136.5 (s), 136.9 (s), 147.3 (s), 147.9 (s), 152.5 (s).



MS (70 eV): m/e = 693 (12, $\text{M}^+ + 1$), 692 (20, M^+), 587 (13, $\text{M}^+ - \text{Ph} - \text{CO}$), 569 (11), 422 (14, $\text{M}^+ - \text{DPIBF}$), 421 (12), 317 (19), 315 (11), 286 (21), 271 (24), 270 (49, DPIBF), 209 (41), 152 (12), 105 (100, $\text{Ph} - \text{CO}$), 77 (70), 51 (16).

$\text{C}_{52}\text{H}_{36}\text{O}_2$ ber. 692.2715 gef. 692.2696 (MS)

Daten der Kristallstruktur von **157** befinden sich im Anhang

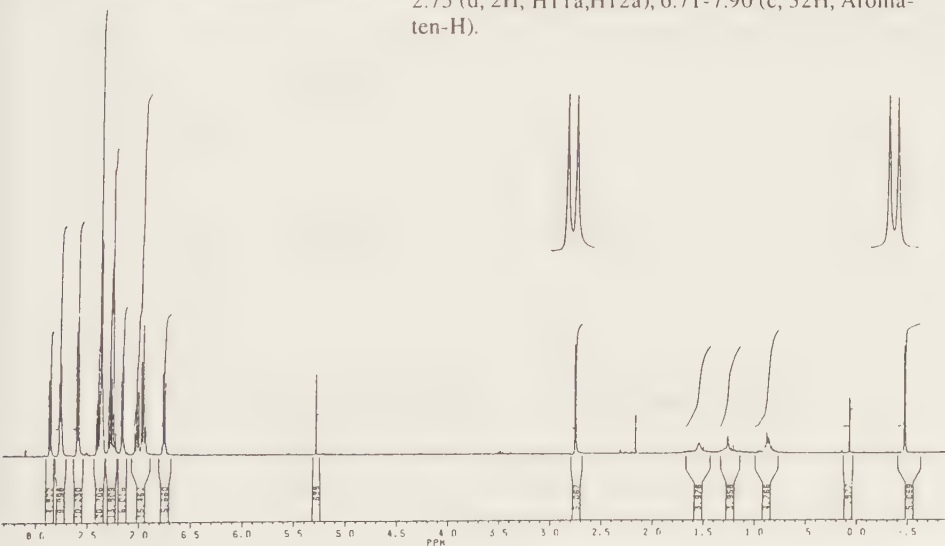
Produkt 3: **158**

Ausb.: 243 mg (44% d. Th.)

Ret-Zeit: 15.5 min

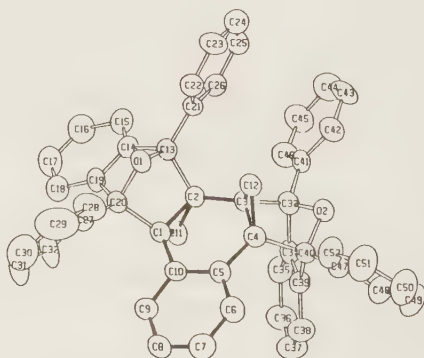
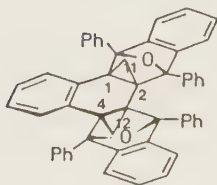
IR (KBr): 3060, 3020, 1600, 1490, 1450, 1350, 1320, 1300, 1180, 1160, 1110, 1070, 1000, 980, 960, 910, 880, 750, 700 cm^{-1} .

^1H -NMR (400 MHz, CD_2Cl_2): δ = -0.5 (d, $J_{11a,11b} = J_{12a,12b} = -5$ Hz, 2H; H11s, H12s), 2.75 (d, 2H; H11a, H12a), 6.71-7.90 (c, 32H, Aromaten-H).



Analyse der arom. Protonen erfolgte durch Interpretation eines COSY-Spektrums u. einer C-H Korrelation (die Bezifferung entspricht der von **159**).

6.75 (AA'-Teil eines AA'BB'-Spektrums, 2H; H6, H9), 7.15 (BB'-Teil, 2H; H7, H8), 7.33-7.39 (AA'-Teil des zweiten AA'BB'-Spektrums, 4H; H16, H17, H36, H37), 7.75 (BB'-Teil, 4H; H15, H18, H35, H38), 6.92-7.0 (BB'-Teil eines ABB'CC'-Spektrums, 4H; H23, H25, H43, H45), 7.0-7.06 (A-Teil, 2H, H24, H44). 7.59 (CC'-Teil), 4H; H22, H26, H42, H46), 7.21-7.33 (m, 4H), 7.39-7.44 (m, 4H), 7.88 ("d", 2H).



^{13}C -NMR (100.6 MHz; CD_2Cl_2): δ = 34.9 (t, 2C; C11, C12), 38.3 (s, 2C; C1, C4 od. C2, C3), 38.8 (s, 2C; C2, C3 od. C1, C4), 89.3 (s), 91.0 (s), 122.5, 123.8, 125.2, 125.8, 126.7, 127.5, 127.9, 128.5, 128.7, 129.0, 129.2, 129.5, 134.1 (s), 134.7 (s), 135.6 (s), 148.3 (s), 148.5 (s).

MS (70 eV): m/e = 693 (14, $\text{M}^+ + 1$), 692 (21, M^+), 674 (8, $\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$), 587 (14, $\text{M}^+ - \text{Ph-CO}$), 491 (11), 422 (8, $\text{M}^+ - \text{DPIBF}$), 315 (12), 271 (12), 270 (36, DPIBF), 105 (100, Ph-CO), 77 (29), 43 (33), 41 (12).

$\text{C}_{52}\text{H}_{36}\text{O}_2$ ber. 692.2715 gef. 692.2696 (MS)

10.2 Umsetzung von *r*-1,*t*-2-Dibrom-5,6-benzotricyclo[5.1.0.0^{2,4}]oct-5-en (**30**) mit 1.1 Moläquivalenten Kalium-*tert*-butylalkoholat

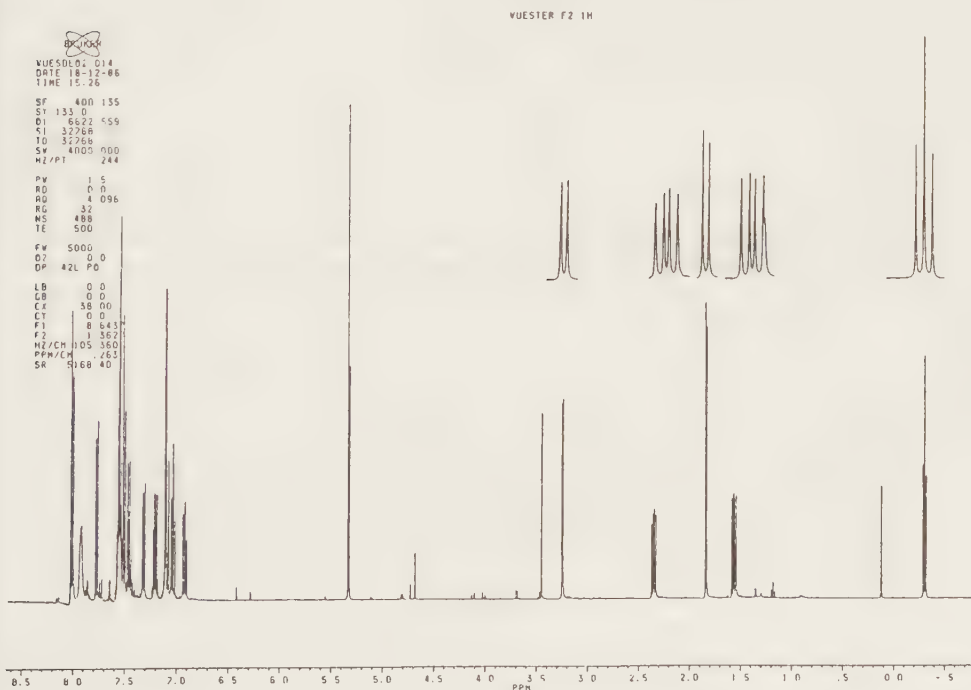
Unter sonst identischen Reaktionsbedingungen (siehe 10.1) wurde **30** mit 1.1 Moläquivalenten Kalium-*tert*-butylalkoholat umgesetzt. Die Aufarbeitung erfolgte wie zuvor unter 10.1 beschrieben.

Fraktion 1: 163

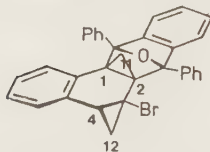
Smp.: 170-174°C (aus Ether)

IR (KBr): 3060, 3020, 3000, 1660, 1600, 1490, 1450, 1420, 1350, 1300, 1180, 1160, 1130, 1100, 1040, 1030, 1010, 980, 950, 910, 890, 760, 750, 730, 700, 690, 670 cm^{-1} .

¹H-NMR (400 MHz; CD₂Cl₂): δ = -0.3 ("t", X-Teil eines ABX-Systems, J_{4,12} = 6.25 Hz, J_{12s,12a} = -6.25 Hz, 1H; H12s), 1.55 ("dd", B-Teil, J_{12a,4} = 10 Hz, 1H, H12a), 1.85 (d, J_{1s,11a} = -4.5 Hz, 1H; H11s), 2.35 ("dd", A-Teil, 1H, H4), 3.25 (d, 1H; H11a), 6.88-8.04 (c, 18H, Aromaten-H).



^{13}C -NMR (100.6 MHz; CD_2Cl_2): δ = 28.8 (d; C4), 29.9 (t), 35.4 (t), 37.6 (s), 44.9 (s), 46.2 (s), 88.6 (s), 90.2 (s), 122.7 (d), 122.8 (d), 126.1 (d), 126.3 (d), 126.8 (d), 126.8 (d), 128.2 (d), 128.3 (d), 128.6 (d), 128.6 (d), 128.7 (d), 129.1 (d), 129.8 (d), 130.0 (d), 130.3 (d), 132.6 (s), 134.9 (s), 135.3 (s), 135.7 (s), 147.7 (s), 149.1 (s).



MS (70 eV): m/e = 504, 502 (10, 10, M^+), 424, 423, 422 (20, 50, 34, $\text{M}^+ - \text{Br}$), 405 (16), 399, 397 (21, 21, $\text{M}^+ - \text{Ph} - \text{CO}$), 345 (19), 318 (36), 317 (100, $\text{M}^+ - \text{Ph} - \text{CO} - \text{Br}$), 316 (18), 315 (33), 313 (19), 303 (21), 302 (35), 300 (13), 289 (16), 271 (14), 270 (66, DPIBF), 241 (26), 239 (26), 228 (12), 165 (14), 152 (14), 105 (94, $\text{Ph} - \text{CO}$), 91 (10), 77 (85), 51 (18).

$\text{C}_{32}\text{H}_{23}\text{OBr}$ ber. 502.0933 gef. 502.0930 (MS)

EA: ber. C 76.35 H 4.60 MG: 503.44
gef. C 76.37 H 4.64

Fraktion 2: **159**

Ausb.: 11 mg (2% d. Th.)

Fraktion 3:

Ausb.: 40 mg (7% d. Th.)

Fraktion 3 besteht aus **157** und **158**. Das Produktverhältnis wurde aus der Integration eines ^1H -NMR-Spektrums zu 2.6 (**158:157**) bestimmt.

157 Ausb.: 11 mg (2% d. Th.)

158 Ausb.: 29 mg (5% d. Th.)

10.3 Umsetzung von **163** mit Kalium-*tert.*-butylalkoholat

45 mg (0.09 mmol) **163** und 224 mg (0.83 mmol) Diphenylisobenzofuran (DPIBF) wurden in einem 5 ml Lösungsmittelgemisch (Tetrahydrofuran/Dimethylsulfoxid 1:1) gelöst und mit 12 mg (0.11 mmol) Kalium-*tert.*-butylalkoholat umgesetzt. Aufarbeitung und Trennung des Produktgemischs erfolgte wie unter 10.1 beschrieben. Die Gesamtausbeute betrug 51 mg (82% d. Th.).

Fraktion 1: 6 mg **159** 10%

Fraktion 2: 15 mg **157** 24%

Fraktion 3: 30 mg **158** 48%

10.4 Umsetzung von *r*-1,*t*-2-Dibrom-5,6-benzotricyclo[5.1.0.0^{2,4}]oct-5-en (30) mit 1.1 Moläquivalenten Kalium-*tert*.-butylalkoholat und Furan

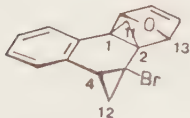
250 mg (0.8 mmol) **30** wurden in 15 ml wasserfreiem THF und 1 ml (frisch) destilliertem Furan in einem 25 ml Dreihalskolben vorgelegt. In einer Portion wurden 713 mg (6.4 mmol) Kalium-*tert*.-butylalkoholat hinzugefügt. Nach einer Stunde wurde, wie unter 10.1 beschrieben, aufgearbeitet. Durch HPLC (Laufmittel: Methylenchlorid 10 ml/min) wurden drei Fraktionen aufgefangen.

Fraktion 1:

Ret.-Zeit: 9 min

Ausb.: 12 mg

¹H-NMR (400 MHz; CDCl₃): δ = 1.28 (dd, X-Teil eines ABX-Systems, $J_{12a,12s} = -5.5$ Hz, $J_{12s,4} = 6.5$ Hz, 1H; H12s), 1.43 (d, $J = -3.5$ Hz, 1H; H11s), 1.88 (dd, B-Teil, $J_{4,12a} = 10$ Hz, 1H; H12a), 2.5 (dd, A-Teil, 1H; H4), 3.1 (d, 1H; H11a), 4.82 (d, 2H; H13, H16), 6.43 (dd, $J = 5.5$ Hz, 1H; H15), 6.98 (dd, $J = 5.5$ Hz, 1H; H14), 7.07-7.23 (AA'BB'-System, 4H; Aromaten-H).



Fraktion 2: (Ausb. 1-2 mg) konnte nicht identifiziert werden.

Fraktion 3: (Ausb. 1-2mg) könnte das Isomere von Fraktion 1 sein.

Führte man die Reaktion in Furan als Lösungsmittel aus, konnte die Gesamtausbeute auf 30 mg gesteigert werden. Dabei wurden erneut Signale im ¹H-NMR-Spektrum entdeckt, die einen Hinweis auf das Isomere von Fraktion 1 lieferten.

10.5 Umsetzung von Benzocyclopropen (142) mit Diphenylisobenzofuran 154

250 mg (2.77 mmol) Benzocyclopropen (**142**), 1.9 g (7.04 mmol) Diphenylisobenzofuran und 7.5 ml Tetrahydrofuran wurden 15 h bei 60°C in einer Ampulle erhitzt. Der Rückstand wurde in Methylenchlorid aufgenommen und die Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum abgepumpt. Dieser Vorgang wurde drei bis viermal wiederholt, um nicht umgesetztes Benzocyclopropen weitgehend zu entfernen. Die Produktisolierung erfolgte mittels HPLC (Laufmittel: *n*-Pentan, Methylenchlorid 8:2; Durchfluß 10 ml/min). Es entstanden zwei Produkte im Verhältnis 2:1.

Führte man die gleiche Reaktion bei Raumtemperatur und einer Reaktionszeit von 113 h durch, erhielt man ein Produktverhältnis von 5:1 (**152**:**153**). Die Ausbeute betrug insgesamt 120 mg (12% d. Th.).

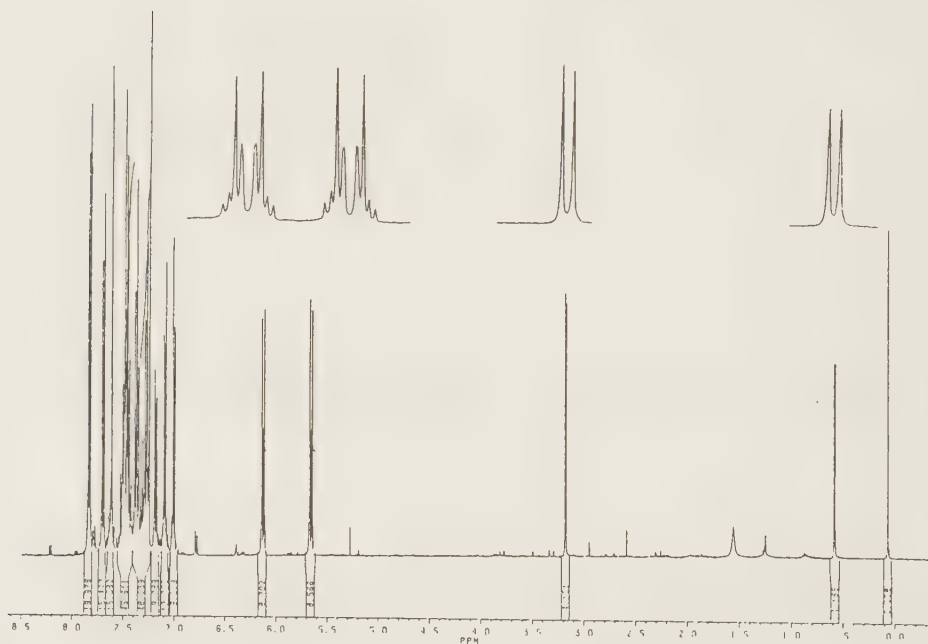
Produkt 1: 152

Ausb.: 360 mg (36 % d. Th.)

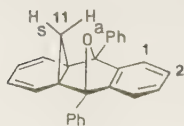
Smp.: 124-126°C (aus Ether)

IR (KBr): 3060, 3020, 1760, 1730, 1660, 1590, 1580, 1500, 1450, 1390, 1350, 1320, 1300, 1270, 1180, 1150, 1100, 1000, 980, 950, 940, 920, 870, 800, 770, 750, 740, 700, 670, 640 cm^{-1} .

¹H-NMR (400 MHz; CD₂Cl₂): δ = 0.55 (d, ¹J_{H1s,H1a} = -4 Hz, 1H; H1 s), 3.15 (d, 1H; H1 a), 5.66-5.72 (AA'-Teil eines AA'BB'-Systems, 2H; olef. H), 6.13-6.19 (BB'-Teil, 2H; olef. H) 6.97-7.05 (AA'-Teil eines AA'BB'-Systems, 2H; Aromaten-H), 7.15-7.87 (c, 10H, Aromaten-H).



^{13}C -NMR (100.6 MHz; CD_2Cl_2): δ = 18.1 (t, $J_{\text{C-H}}$ = 164 Hz; C11), 40.5 (s, 2C; C5a, C9a), 90.0 (s, 2C; C5, C10), 120.7, 121.9, 122.4, 125.3, 125.7, 126.7, 127.0, 127.8, 128.3, 128.6, 129.0, 129.2, 129.5, 129.6, 129.8, 130.3, 133.0, 134.6 (s), 136.4 (s), 137.2 (s), 140.0 (s), 150.5.



MS (70 eV): m/e = 360 (16, M⁺), 286 (30), 255 (20, M⁺-Ph-CO), 210 (20), 209 (80), 153 (12), 152 (24), 105 (74), 88 (10), 86 (63), 84 (100, M⁺-DPIBF), 77 (64), 71 (26), 51 (18), 49 (19), 47 (26), 43 (17), 41 (11).

C₂₇H₂₀O ber. 360.1514 gef. 360.1513 (MS)

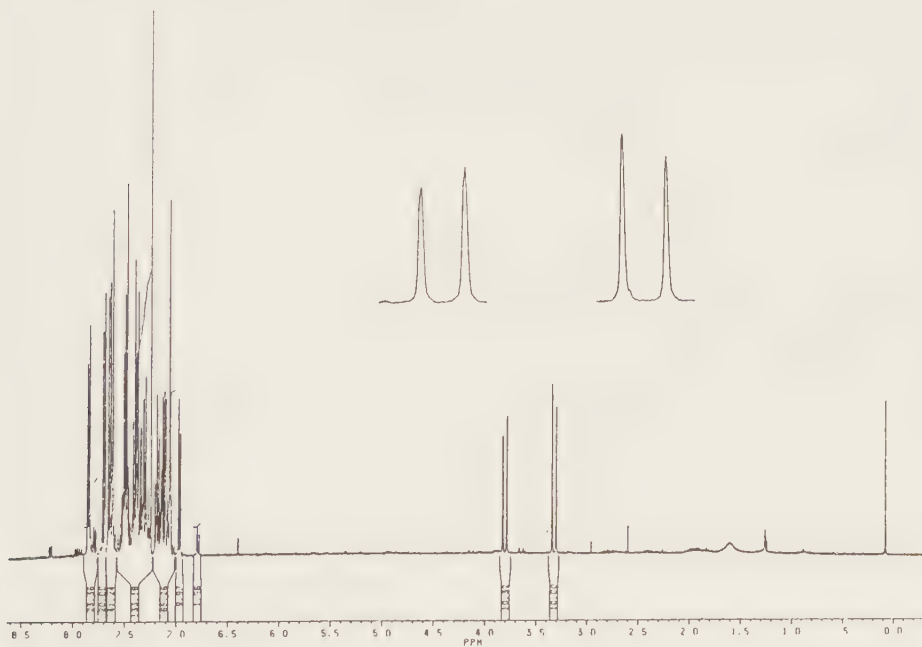
Produkt 2: 153

Ausb.: 180 mg (18% d. Th.)

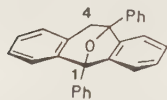
Smp.: 112-114°C (aus Ether)

IR (KBr): 3060, 3020, 2920, 2900, 1760, 1730, 1660, 1600, 1580, 1480, 1450, 1330, 1320, 1270, 1160, 1050, 990, 940, 920, 770, 750, 730, 700 cm⁻¹.

¹H-NMR (400 MHz; CDCl₃): δ = 3.32 (A-Teil eines AB-Systems, J = -16.5 Hz, 1H, H4), 3.80 (B-Teil, 1H, H4), 6.93-7.89 (c, 18 Aromaten H).



^{13}C -NMR (100.6 MHz; CDCl_3): δ = 37.7 (t), 84.8 (s), 120.9, 121.9, 124.3, 125.6, 125.61, 127.2, 127.3, 127.4, 127.7, 127.8, 128.3, 128.4, 128.6, 129.5, 129.7, 129.8, 130.0, 130.3, 133.0, 133.4, 137.1, 138.1, 142.2, 142.8, 145.4, 147.4.



MS (70 eV): m/e = 360 (9, M^+), 255 (10), 209 (13), 192 (19), 135 (100), 105 (17), 92 (11), 86 (12), 84 (91), 77 (38).

$\text{C}_{27}\text{H}_{20}\text{O}$ ber. 360.1514 gef. 360.1513 (MS)

11. Synthesen von Vergleichssubstanzen und Reagenzien

11.1 Synthese von 1a,1b,2a,6b-4H-Dicyclopropa[a,c]naphthalin (**39**)⁹⁷⁾

In eine Schmelze aus 1 g (7.8 mmol) Naphthalin, die mit 150 mg Kupfer-I-Bromid versetzt worden war, wurde 3 h gasförmiges Diazomethan* eingeleitet. Das Substanzgemisch, das in erster Linie aus Edukt, aus Benzonorcaradien und **39** bestand, wurde in wenig Ether aufgenommen und eine kleine Menge PGC getrennt (1,6 m SE 30/ 120-130/ 140/ 130/ 160 N₂). Nach jeder Abtrennung mußte die Säule bei 200°C 30 min ausgeheizt werden. Die Verbindung war identisch mit der unter 2.3.1 synthetisierten.

11.2 Synthese von *anti*-Tricyclo[5.1.0.0^{2,4}]octan (**102**)¹⁰⁰⁾

2 g (25 mmol) 1,3-Cyclohexadien (**103**) wurden in 40 ml wasserfreiem Ether gelöst. Dazu gab man 9.8 g Zink-Kupfer-Paar, 33.43 g (125 mmol) Methyleniodid wurden zu dieser heterogenen Mischung zugetropft. Die Reaktionsmischung begann zu siedern. Nach Abklingen der Wärmetönung ließ man 22 h bei Raumtemperatur rühren. Über eine D3-Fritte wurden die Zinksalze abgetrennt. Der Ether wurde über eine kurze Vigreux-Kolonne weitgehend abdestilliert und der Rückstand einer Kurzwegdestillation unterzogen. Durch präp. GC (4.5 m CW + 10% KOH/ 80/ 110/ 100/ 120 He) wurde eine kleine Menge **102** für Vergleichszwecke und Aufnahme einiger Spektren abgetrennt.

¹H-NMR (80 MHz; CDCl₃): δ = 0.22-0.55 (m, 4H), 0.55-1.4 (c, 4H), 1.55-1.7 (m, 4H).

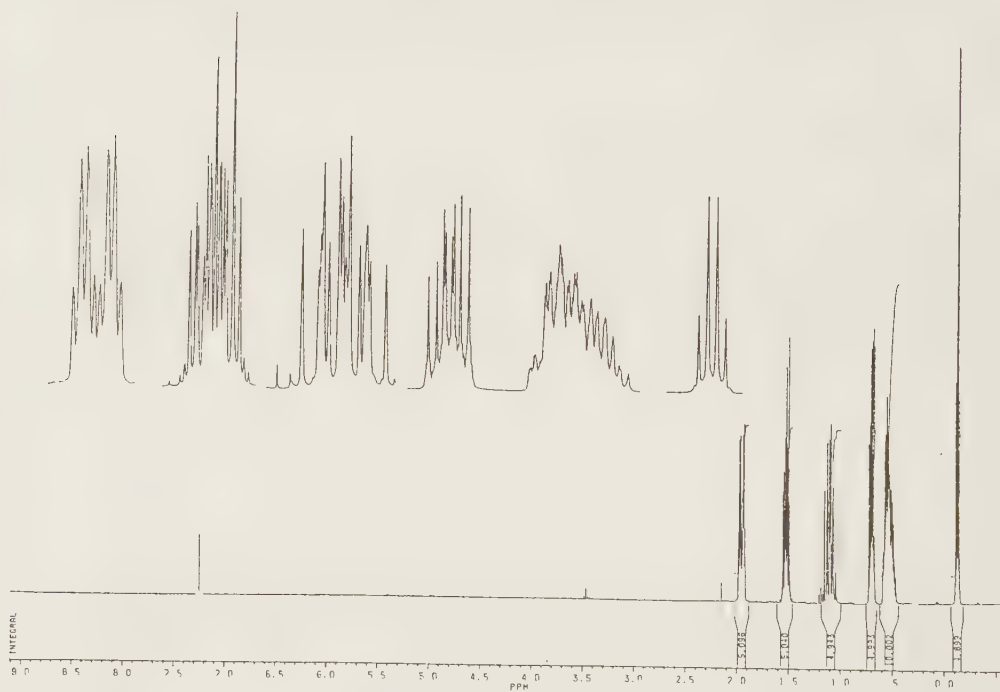
11.3 Synthese von *syn*- und *anti*-Tricyclo[6.1.0.0^{2,4}]nonan (**107**)⁴⁹⁾

Eine Suspension aus 17.36 g (0.266 mol) Zink, 1 g (0.01 mol) Kupfer-I-Chlorid, 35.56 g (0.133 mol) Methyleniodid und 40 ml wasserfreiem Ether wurden 30 min unter Rückfluß erhitzt. 5 g (53.1 mmol) 1,3-Cycloheptadien (**106**) wurden schnell zu der siedenden Mischung hinzugegetropft und vier Stunden zum Sieden erhitzt. Da nach dieser Zeit kein weiterer Umsatz festgestellt werden konnte (GC), wurde die Reaktion abgebrochen. Man ließ abkühlen, füllte die heterogene Reaktionsmischung mit Ether auf 250 ml auf und kühlte auf 0°C (Eisbad) ab. Daraufhin wurde solange Pyridin zugetropft, bis an der Eintropfstelle keine Gelbfärbung mehr zu beobachten war. Über eine D3-Fritte wurden die Zinksalze abgenutscht. Die organische Phase wurde mit einigen Tropfen Pyridin nachbehandelt, erneut die festen Bestandteile abgetrennt und die Lösung vorsichtig am Rotationsverdampfer eingengt. Der Rückstand wurde kurzwegdestilliert (Rohausbeute ca. 11 ml) und anschließend eine kleine Menge PGC getrennt (4.5 m DC 200/ 135/ 165/ 140/ 160 He).

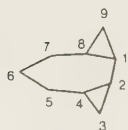
* Das Diazomethan wurde in einem vor das Reaktionsgefäß geschalteten Kolben, aus N-Methyl-N-Nitrosoharnstoff, der in eine gerührte Lösung bestehend aus über Al₂O₃ gereinigtem Dekalin, und 50%iger KOH (Verhältnis 1:2) portionsweise gegeben wurde, erzeugt und mit einem leichten Stickstoffstrom in das Reaktionsgefäß übergeleitet.

anti-Tricyclo[6.1.0.0^{2,4}]nonan (**107**)

¹H-NMR (400 MHz; CDCl₃): δ = -0.18-(-0.09) (m, 2H, H3 u. H9), 0.45-0.61 (m, 4H, H1, H2, H3 u. H8), 0.65-0.75 (m, 2H, H3 u. H9), 1.02-1.18 (m, 2H, H5 u. H7), 1.47-1.58 (m, 2H, H6), 1.9-2.01 (m, 2H, H5 u. H7).

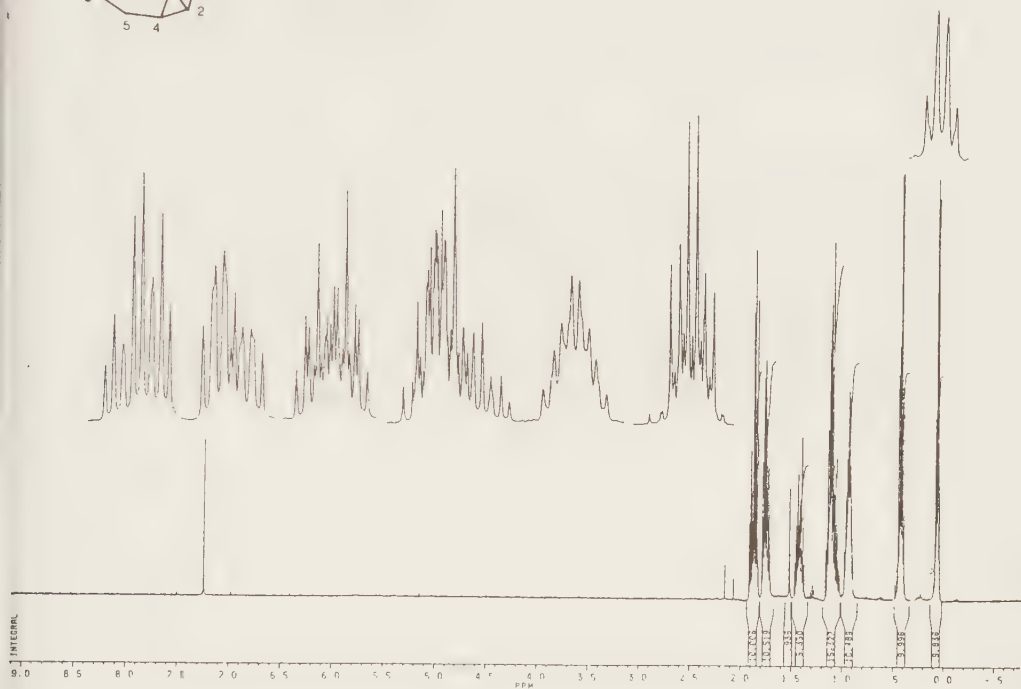


¹³C-NMR (100.6 MHz; CDCl₃): δ = 12.9 (d, C1 od.C3), 13.1 (d, C3 od.C1), 13.8 (t, C2), 25.3 (t, C5), 27.8 (t, C4).



syn-Tricyclo[6.1.0.0^{2,4}]nonan (**107**)

¹H-NMR (400 MHz; CDCl₃): δ = 0.02-0.12 (m, 2H), 0.37-0.48 (m, 2H), 0.88-0.99 (m, 2H), 1.00-1.18 (m, 3H), 1.35-1.48 (m, 1H, H6a od. H6b), 1.69-1.8 (m, 2H), 1.8-1.93 (m, 2H).



11.4 Synthese von aktiviertem Zink⁹⁹⁾

Die für die jeweilige Reaktion benötigte Menge an Zinkstaub wurde auf einer D3-Fritte mit 5%iger Salzsäure digeriert und anschließend die HCl abgesaugt. Es wurde viermal mit destilliertem Wasser gewaschen. Im Anschluß daran wurde der Zinkstaub mit 2%iger Kupfersulfatlösung versetzt und mit einem Glasstab umgerührt. Die Flüssigkeit wurde abgetrennt und der Rückstand erneut mit Kupfersulfatlösung versetzt. Es wurde mit destilliertem Wasser gewaschen, dann mit Ethanol und Ether. Der Zinkstaub wurde 10 min auf der Fritte trockengesaugt. Das Reagenz wurde sofort verwendet.

11.5 Synthese von Natrium-*bis*-trimethylsilylamid⁹⁸⁾

In einem unter Argon ausgeheizten 100 ml-Dreihalskolben (2x NS 14.5, 1x NS 29) mit KPG-Rührmotor, Rückflußkühler mit aufgesetztem Blasenähler sowie Gaseinleitungsrohr für Argon, wurden 6.95 g (169 mmol) Natriumamid (Suspension in Toluol, Degussa; wurde in der Dry-Box auf einer D3-Fritte mit wasserfreiem Benzol dreimal gewaschen, getrocknet und abgewogen) 30 g (186 mmol) 1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazan in 60 ml Benzol 5 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt (Ölbadtemperatur ca. 100°C). Nach Abkühlen der Reaktionsmischung wurde über eine D3-Fritte filtriert und die Lösung bei 35°C am Rotationsverdampfer eingedunstet. Zurück blieb ein blaß gelblicher Rückstand. Über Nacht wurden im Hochvakuum die restlichen Lösungsmittelsuren entfernt. Man erhielt 17.8 g (52%) des Reagenzes.

E.

Anhang

Abschätzung von thermodynamischen Größen mit Hilfe von Benson-Inkrementen.



BCP

$$\begin{array}{rcl}
 C_B-H \times 4 & = & 3.3 \times 4 & = 13.2 \text{ kcal/mol} \\
 C_B-C \times 2 & = & 5.51 \times 2 & = 11.02 \text{ kcal/mol} \\
 C-(H_2)(C_2) \times 1 & = & -4.95 & = -4.95 \text{ kcal/mol} \\
 \hline
 \Sigma & = & & 19.27 \text{ kcal/mol}
 \end{array}$$

$$\begin{aligned}
 \Delta H_f^\circ(\text{BCP}) &= \Delta H_f^\circ(\text{spannungsfrei}) + E_s \\
 &= 19.27 + 68^{(78)} = 87.27 \text{ kcal/mol}
 \end{aligned}$$



BCB

$$\begin{array}{rcl}
 C_B-H \times 4 & = & 3.3 \times 4 & = 13.2 \text{ kcal/mol} \\
 C_B-C \times 2 & = & 5.51 \times 2 & = 11.02 \text{ kcal/mol} \\
 C-(H_2)(C_2) \times 2 & = & -4.95 \times 2 & = -9.9 \text{ kcal/mol} \\
 \hline
 \Sigma & = & & 14.32 \text{ kcal/mol}
 \end{array}$$

$$\begin{aligned}
 E_s(\text{BCB}) &= \Delta H_f^\circ(\text{BCB}_{\text{exp.}}) - \Delta H_f^\circ(\text{BCB}_{\text{ber.}} \text{ spannungsfrei}) \\
 &= 47.4^{(86)} - 14.3 = 33.1 \text{ kcal/mol}
 \end{aligned}$$

Daten zur Kristallstruktur von 25a:

$C_{12}H_{10}Br_2$, $M = 473.8$; monoklin, Raumgruppe $C 2/c$, $a = 9.165(3)$, $b = 9.836(3)$, $c = 15.452(3)$ Å, $\beta = 95.66(2)$, $Z = 4$, $D_c = 2.271$ g.cm⁻³, $\mu(Mo-K\alpha) = 114.8$ cm⁻¹.

Datensammlung: Enraf-Nonius CAD 4-Diffraktometer, monochrome Mo-K α -Strahlung, $2.00 \leq \theta \leq 27.00^\circ$, scan-Breite $(1.00 + 0.35 \tan \theta)^\circ$, scan-Geschwindigkeit $1.5^\circ \text{ min}^{-1}$, 1518 unabhängige Reflexe; Absorptionskorrektur nach der Methode von *N. Walker* und *D. Stuart*, *Acta Crystallogr.*, Sect. A, **39** (1983) 158.

Strukturverfeinerung: Full-matrix-least-squares-Verfahren, Schweratome anisotrop, Wasserstoffatome isotrop (923 Reflexe mit $I > 2.5 \sigma(I)$, $R = 0.059$, $R_w = 0.054$. $w = k/[\sigma^2(F_o) + (0.0175 F_o)^2]$.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können vom Direktor des Cambridge Crystallographic Data Center, Lensfield Road, Cambridge CB 1EW (England) unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

Bindungslängen in 25a [Å(Standardabweichungen)]

Atom 1	Atom 2	Bindungslänge
Br1	C1	1.914(8)
Br2	C1	1.906(9)
C1	C2	1.494(12)
C1	C3	1.478(13)
C2	C3	1.521(12)
C2	C4	1.480(11)
C2	H2	1.06(6)
C3	H3a	1.11(7)
C3	H3b	0.78(7)
C4	C4	1.415(11)
C4	C5	1.381(12)
C5	C6	1.361(12)
C5	H5	1.08(10)
C6	C6	1.380(14)
C6	H6	0.85(9)

Bindungswinkel in 25a [°(Standardabweichung)]

Atom 1	Atom 2	Atom 3	Bindungswinkel
Br1	C1	Br2	111.2(4)
Br1	C1	C2	118.6(6)
Br1	C1	C3	117.0(6)
Br2	C1	C2	120.2(6)
Br2	C1	C3	120.4(6)
C2	C1	C3	61.6(6)
C1	C2	C3	58.7(6)
C1	C2	C4	122.2(7)
C1	C2	H2	110.(3)
C3	C2	C4	122.2(7)
C3	C2	H2	114.(3)
C4	C2	H2	117.(3)
C1	C3	C2	59.8(6)
C1	C3	H3a	121.(4)
C1	C3	H3b	113.(6)
C2	C3	H3a	121.(4)
C2	C3	H3b	121.(6)
H3a	C3	H3b	112.(7)
C2	C4	C4	118.7(7)
C2	C4	C5	122.7(7)
C4	C4	C5	118.6(7)
C4	C5	C6	121.5(8)
C4	C5	H5	117.(5)
C6	C5	H5	117.(5)
C5	C6	C6	119.8(8)
C5	C6	H6	123.(7)
C6	C6	H6	116.(7)

Die Struktur von **157** wurde bislang auf $R = 0.14$ [$\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, 3323 Reflexe mit $I > 2.5\sigma(I)$] verfeinert. Fehlordnungsprobleme von im Kristall eingeschlossenen Chloroform- und Wassermolekülen verhinderten eine weitere Verfeinerung.

159: $\text{C}_{55}\text{H}_{16}\text{O}_3 \cdot x \cdot 0.5 \text{CHCl}_3$; monoklin, $P 2_1/c$, $a = 15.025(2)$, $b = 14.733(2)$, $c = 18.439(8)$ Å, $\beta = 97.17(2)^\circ$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.234 \text{ g cm}^{-3}$.

Datensammlung: Enraf-Nonius CAD 4-Diffraktometer, $\text{Mo-K}\alpha$ -Strahlung, 4350 Reflexe mit $2.0 \leq \theta \leq 21.0^\circ$. Verfeinerung: 3267 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, 518 Variable, Einheitsgewichte, Wasserstoffatome berechnet, $\text{H11}^{\text{a,b}}$ und $\text{H12}^{\text{a,b}}$ aus Differenz-Fouriersynthese; $R = 0.113$, $R_w = (\sum \Delta^2 F / \sum F_o^2)^{1/2} = 0.141$. Statistische oder dynamische Fehlordnung des Chloroform-Moleküls verhinderte eine bessere Verfeinerungsqualität.

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Bindungslängen von **157** [Å(Standardabweichung)]

Atom 1	Atom 2	Bindungslänge	Atom 1	Atom 2	Bindungslänge	Atom 1	Atom 2	Bindungslänge
O1	C13	1.44(2)	C23	C24	1.36(3)	C4	H4	1.17(2)
O1	C20	1.45(2)	C24	C25	1.43(4)	C6	H6	0.99(2)
O2	C33	1.47(2)	C25	C26	1.42(3)	C7	H7	1.00(2)
O2	C40	1.47(2)	C27	C28	1.41(3)	C8	H8	1.01(2)
C1	C2	1.53(2)	C27	C32	1.41(3)	C9	H9	1.01(2)
C1	C10	1.47(2)	C28	C29	1.34(3)	C11	H11a	1.11(2)
C1	C11	1.50(2)	C29	C30	1.35(3)	C11	H11b	1.03(2)
C1	C13	1.55(2)	C30	C31	1.40(3)	C12	H5	1.18(2)
C2	C3	1.50(2)	C31	C32	1.38(3)	C15	H15	1.02(2)
C2	C11	1.50(2)	C33	C34	1.53(2)	C16	H16	1.00(2)
C2	C20	1.56(2)	C33	C41	1.48(2)	C17	H17	1.01(2)
C3	C4	1.54(2)	C34	C35	1.37(2)	C18	H18	1.01(2)
C3	C12	1.54(2)	C34	C39	1.42(2)	C22	H22	1.01(2)
C3	C33	1.59(2)	C35	C36	1.38(3)	C23	H23	1.01(2)
C4	C5	1.47(2)	C36	C37	1.37(3)	C24	H24	1.01(2)
C4	C12	1.53(2)	C37	C38	1.39(3)	C25	H25	1.03(2)
C5	C6	1.39(2)	C38	C39	1.41(2)	C26	H26	1.00(2)
C5	C10	1.37(2)	C39	C40	1.50(2)	C28	H28	0.99(2)
C6	C7	1.37(2)	C40	C47	1.49(2)	C29	H29	1.01(2)
C7	C8	1.39(3)	C41	C42	1.36(3)	C30	H30	1.01(2)
C8	C9	1.38(2)	C41	C46	1.42(2)	C31	H31	1.03(2)
C9	C10	1.39(2)	C42	C43	1.38(3)	C32	H32	1.01(2)
C12	C40	1.54(2)	C43	C44	1.45(3)	C35	H35	1.01(2)
C13	C14	1.53(2)	C44	C45	1.36(3)	C36	H36	1.01(2)
C13	C21	1.48(2)	C45	C46	1.35(3)	C37	H37	1.02(2)
C14	C15	1.35(2)	C47	C48	1.38(3)	C38	H38	1.01(2)
C14	C19	1.38(2)	C47	C52	1.38(3)	C42	H42	0.99(2)
C15	C16	1.41(3)	C48	C49	1.40(3)	C43	H43	1.01(2)
C16	C17	1.40(3)	C49	C50	1.38(3)	C44	H44	1.03(2)
C17	C18	1.38(2)	C50	C51	1.31(3)	C45	H45	1.03(2)
C18	C19	1.39(2)	C51	C52	1.36(3)	C46	H46	1.02(2)
C19	C20	1.55(2)	C11	C53	1.91(7)	C48	H48	1.02(2)
C20	C27	1.50(2)	C11	O3'	0.69(3)	C49	H49	1.01(2)
C21	C22	1.41(3)	C12	C53	1.44(7)	C50	H50	1.01(2)
C21	C26	1.39(3)	C13	O3'	1.95(3)	C51	H51	1.01(2)
C22	C23	1.36(3)	C53	O3'	1.71(7)	C52	H52	1.02(2)
			C13	C53	>2.0			

Bindungswinkel von 157 [°(Standardabweichung)]

Atom 1	Atom 2	Atom 3	Bindungswinkel	Atom 1	Atom 2	Atom 3	Bindungswinkel
C13	O1	C20	99.(1)	C23	C24	C25	121.(2)
C33	O2	C40	98.(1)	C24	C25	C26	119.(2)
C2	C1	C10	121.(1)	C21	C26	C25	119.(2)
C2	C1	C11	59.(1)	C20	C27	C28	120.(2)
C2	C1	C13	103.(1)	C20	C27	C32	120.(2)
C10	C1	C11	119.(1)	C28	C27	C32	119.(2)
C10	C1	C13	122.(1)	C27	C28	C29	120.(2)
C11	C1	C13	115.(1)	C28	C29	C30	122.(2)
C1	C2	C3	117.(1)	C29	C30	C31	119.(2)
C1	C2	C11	59.(1)	C30	C31	C32	121.(2)
C1	C2	C20	102.(1)	C27	C32	C31	118.(2)
C3	C2	C11	119.(1)	O2	C33	C3	100.(1)
C3	C2	C20	125.(1)	O2	C33	C34	99.(1)
C11	C2	C20	114.(1)	O2	C33	C41	109.(1)
C2	C3	C4	116.(1)	C3	C33	C34	108.(1)
C2	C3	C12	126.(1)	C3	C33	C41	117.(1)
C2	C3	C33	124.(1)	C34	C33	C41	120.(1)
C4	C3	C12	60.(1)	C33	C34	C35	137.(2)
C4	C3	C33	115.(1)	C33	C34	C39	104.(1)
C12	C3	C33	100.(1)	C35	C34	C39	120.(2)
C3	C4	C5	120.(1)	C34	C35	C36	120.(2)
C3	C4	C12	60.(1)	C35	C36	C37	121.(2)
C5	C4	C12	114.(1)	C36	C37	C38	123.(2)
C4	C5	C6	117.(1)	C37	C38	C39	116.(2)
C4	C5	C10	122.(1)	C34	C39	C38	122.(2)
C6	C5	C10	121.(1)	C34	C39	C40	107.(1)
C5	C6	C7	120.(2)	C38	C39	C40	131.(2)
C6	C7	C8	120.(2)	O2	C40	C12	101.(1)
C7	C8	C9	120.(2)	O2	C40	C39	98.(1)
C8	C9	C10	120.(2)	O2	C40	C47	112.(1)
C1	C10	C5	120.(1)	C12	C40	C39	106.(1)
C1	C10	C9	121.(1)	C12	C40	C47	118.(1)
C5	C10	C9	119.(2)	C39	C40	C47	119.(1)
C1	C11	C2	61.(1)	C33	C41	C42	121.(1)
C3	C12	C4	60.(1)	C33	C41	C46	120.(2)
C3	C12	C40	105.(1)	C42	C41	C46	119.(2)
C4	C12	C40	114.(1)	C41	C42	C43	121.(2)
O1	C13	C1	102.(1)	C42	C43	C44	119.(2)
O1	C13	C14	100.(1)	C43	C44	C45	120.(2)
O1	C13	C21	107.(1)	C44	C45	C46	120.(2)
C1	C13	C14	104.(1)	C41	C46	C45	121.(2)
C1	C13	C21	120.(1)	C40	C47	C48	121.(2)
C14	C13	C21	121.(1)	C40	C47	C52	121.(2)
C13	C14	C15	133.(1)	C48	C47	C52	118.(2)
C13	C14	C19	106.(1)	C47	C48	C49	120.(2)
C15	C14	C19	121.(2)	C48	C49	C50	120.(2)
C14	C15	C16	118.(2)	C49	C50	C51	119.(2)
C15	C16	C17	121.(2)	C50	C51	C52	123.(2)
C16	C17	C18	120.(2)	C47	C52	C51	121.(2)
C17	C18	C19	117.(2)	C53	C11	O3'	63.(3)
C14	C19	C18	123.(2)	C11	C53	C12	129.(4)
C14	C19	C20	105.(1)	C11	C53	O3'	21.(1)
C18	C19	C20	132.(1)	C12	C53	O3'	125.(4)
O1	C20	C2	102.(1)	C11	O3'	C13	168.(3)
O1	C20	C19	99.(1)	C11	O3'	C53	96.(4)
O1	C20	C27	107.(1)	C13	O3'	C53	72.(2)
C2	C20	C19	105.(1)	H11a	C11	H11b	90.(1)
C2	C20	C27	120.(1)				
C19	C20	C27	121.(1)				
C13	C21	C22	121.(2)				
C13	C21	C26	119.(2)				
C22	C21	C26	119.(2)				
C21	C22	C23	122.(2)				
C22	C23	C24	120.(2)				

Bindungslängen von 159 [Å(Standardabweichung)]

Atom 1	Atom 2	Bindungslänge	Atom 1	Atom 2	Bindungslänge
O1	C13	1.459(13)	C47	C48	1.39(2)
O1	C20	1.467(13)	C47	C52	1.39(2)
O2	C33	1.446(13)	C48	C49	1.37(2)
O2	C40	1.467(12)	C49	C50	1.36(2)
C1	C2	1.521(14)	C50	C51	1.39(2)
C1	C10	1.49(2)	C51	C52	1.39(2)
C1	C11	1.51(2)	C11	C53	1.77(3)
C1	C20	1.57(2)	C12	C53	1.67(3)
C2	C3	1.498(15)	C13	C53	1.70(3)
C2	C11	1.528(15)			
C2	C13	1.58(2)			
C3	C4	1.52(2)			
C3	C12	1.53(2)			
C3	C33	1.571(15)			
C4	C5	1.472(14)			
C4	C12	1.53(2)			
C4	C40	1.56(2)			
C5	C6	1.39(2)			
C5	C10	1.41(2)			
C6	C7	1.39(2)			
C7	C8	1.38(2)			
C8	C9	1.39(2)			
C9	C10	1.382(15)			
C13	C14	1.52(2)			
C13	C21	1.501(15)			
C14	C15	1.38(2)			
C14	C19	1.397(15)			
C15	C16	1.41(2)			
C16	C17	1.38(2)			
C17	C18	1.40(2)			
C18	C19	1.38(2)			
C19	C20	1.53(2)			
C20	C27	1.49(2)			
C21	C22	1.40(2)			
C21	C26	1.38(2)			
C22	C23	1.37(2)			
C23	C24	1.37(2)			
C24	C25	1.40(2)			
C25	C26	1.41(2)			
C27	C28	1.37(2)			
C27	C32	1.38(2)			
C28	C29	1.44(2)			
C29	C30	1.35(3)			
C30	C31	1.36(3)			
C31	C32	1.38(2)			
C33	C34	1.54(2)			
C33	C41	1.501(15)			
C34	C35	1.40(2)			
C34	C39	1.37(2)			
C35	C36	1.38(2)			
C36	C37	1.36(2)			
C37	C38	1.39(2)			
C38	C39	1.36(2)			
C39	C40	1.51(2)			
C40	C47	1.49(2)			
C41	C42	1.39(2)			
C41	C46	1.40(2)			
C42	C43	1.39(2)			
C43	C44	1.38(2)			
C44	C45	1.37(2)			
C45	C46	1.38(2)			

Bindungswinkel von 159 [°(Standardabweichung)]

Atom 1	Atom 2	Atom 3	Bindungswinkel	Atom 1	Atom 2	Atom 3	Bindungswinkel
C13	O1	C20	97.8(7)	C22	C21	C26	120.(4)
C33	O2	C40	99.1(7)	C21	C22	C23	120.(1)
C2	C1	C10	120.3(9)	C22	C23	C24	121.(1)
C2	C1	C11	60.5(7)	C23	C24	C25	119.(1)
C2	C1	C20	102.7(9)	C24	C25	C26	120.(1)
C10	C1	C11	118.(1)	C21	C26	C25	120.(1)
C10	C1	C20	119.5(9)	C20	C27	C28	120.(1)
C11	C1	C20	120.(1)	C20	C27	C32	121.(1)
C1	C2	C3	116.7(9)	C28	C27	C32	119.(1)
C1	C2	C11	59.5(7)	C27	C28	C29	119.(1)
C1	C2	C13	102.4(8)	C28	C29	C30	121.(2)
C3	C2	C11	119.5(9)	C29	C30	C31	119.(2)
C3	C2	C13	118.9(9)	C30	C31	C32	122.(2)
C11	C2	C13	120.5(9)	C27	C32	C31	120.(2)
C2	C3	C4	119.8(9)	O2	C33	C3	100.0(8)
C2	C3	C12	115.5(9)	O2	C33	C34	98.8(9)
C2	C3	C33	124.6(9)	O2	C33	C41	108.8(8)
C4	C3	C12	60.3(7)	C3	C33	C34	105.3(8)
C4	C3	C33	102.4(9)	C3	C33	C41	118.9(9)
C12	C3	C33	116.0(9)	C34	C33	C41	121.(1)
C3	C4	C5	119.7(9)	C33	C34	C35	134.(1)
C3	C4	C12	60.4(7)	C33	C34	C39	106.(1)
C3	C4	C40	103.4(8)	C35	C34	C39	120.(1)
C5	C4	C12	125.(1)	C34	C35	C36	119.(1)
C5	C4	C40	118.6(9)	C35	C36	C37	120.(1)
C12	C4	C40	113.6(8)	C36	C37	C38	121.(1)
C4	C5	C6	120.(1)	C37	C38	C39	118.(1)
C4	C5	C10	121.(1)	C34	C39	C38	122.(1)
C6	C5	C10	119.(1)	C34	C39	C40	106.4(9)
C5	C6	C7	121.(1)	C38	C39	C40	131.(1)
C6	C7	C8	120.(1)	O2	C40	C4	100.9(8)
C7	C8	C9	120.(1)	O2	C40	C39	99.4(8)
C8	C9	C10	122.(1)	O2	C40	C47	106.3(8)
C1	C10	C5	121.5(9)	C4	C40	C39	103.9(9)
C1	C10	C9	120.(1)	C4	C40	C47	120.(1)
C5	C10	C9	119.(1)	C39	C40	C47	122.(1)
C1	C11	C2	60.0(7)	C33	C41	C42	120.(1)
C3	C12	C4	59.3(7)	C33	C41	C46	122.(1)
O1	C13	C2	100.1(8)	C42	C41	C46	118.(1)
O1	C13	C14	99.6(8)	C41	C42	C43	120.(1)
O1	C13	C21	110.0(9)	C42	C43	C44	121.(1)
C2	C13	C14	108.3(9)	C43	C44	C45	119.(1)
C2	C13	C21	119.9(9)	C44	C45	C46	121.(1)
C14	C13	C21	116.(1)	C41	C46	C45	121.(1)
C13	C14	C15	132.(1)	C40	C47	C48	120.(1)
C13	C14	C19	105.(1)	C40	C47	C52	122.(1)
C15	C14	C19	123.(1)	C48	C47	C52	118.(1)
C14	C15	C16	117.(1)	C47	C48	C49	121.(1)
C15	C16	C17	121.(1)	C48	C49	C50	120.(1)
C16	C17	C18	121.(1)	C49	C50	C51	121.(1)
C17	C18	C19	118.(1)	C50	C51	C52	118.(1)
C14	C19	C18	120.(1)	C47	C52	C51	121.(1)
C14	C19	C20	105.7(9)	C11	C53	C12	111.(2)
C18	C19	C20	134.(1)	C11	C53	C13	111.(2)
O1	C20	C1	99.8(8)	C12	C53	C13	115.(1)
O1	C20	C19	98.9(8)				
O1	C20	C27	109.0(9)				
C1	C20	C19	109.1(9)				
C1	C20	C27	119.(1)				
C19	C20	C27	117.3(9)				
C13	C21	C22	120.(1)				
C13	C21	C26	120.(1)				

F.

Literaturverzeichnis

- 1) G. Köbrich, *Angew. Chem.* **79** (1967) 15
- 2) a: W.v.E. Doering, P.M. La Flamme, *Tetrahedron* **2** (1958) 75
b: W.R. Moore, H.R. Ward, *J. Org. Chem.* **25** (1960) 2073
c: D.F. Hoeg, D.I. Lusk, A.L. Crumbliss, *J. Am. Chem. Soc.* **87** (1965) 4147
- 3) D. Seebach, H. Siegel, K. Müllen, H. Hiltbrunner, *Angew. Chem.* **91** (1979) 844, 845
- 4) D. Seyferth, R. Lambert, M. Massol, *J. Organomet. Chem.* **88** (1975) 255
- 5) a: L. Skattebøl, *Tetrahedron Lett.* 1961, 167
b: L. Skattebøl, *ibid.* 1970, 2361
c: L. Skattebøl, *Acta Chem. Scand., Ser. B*, **17** (1963) 1683
d: W. Kirmse, *Carbene Chemistry*, 2. Aufl., S. 463, Academic Press, New York 1971
e: Lit. 2b
- 6) a: U.H. Brinker, J. Ritzer, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 2116
b: M. Fukushima, M. Jones, Jr., U.H. Brinker, *Tetrahedron Lett.* **23** (1982) 3211
c: U.H. Brinker, I. Fleischhauer, *Chem. Ber.* **119** (1986) 1244
- 7) G. Köbrich, W. Goyert, *Tetrahedron* **24** (1968) 4327
- 8) a: U.H. Brinker, A. Haghani, K. Gomann, *Angew. Chem.* **97** (1985) 235
b: L. Skattebøl, J. Arct, Y. Stenstrom, *Acta Chem. Scand., Ser. B*, **37** (1983) 681
c: U.H. Brinker, M. Boxberger, *J. Chem. Res. (S)*, 1983, 100
- 9) a: W. Kirmse, *Carbene Chemistry*, 2. Aufl., S. 462-467, Academic Press, New York 1971
b: W. Kirmse, *Carbene, Carbenoide und Carbenanalogue*, S. 156-160, Verlag Chemie, Weinheim 1969
- 10) a: W.M. Jones, U.H. Brinker in *Pericyclic Reactions* (A.P. Marchand, R.E. Lehr, Ed.), Vol. 1, S. 179 ff., Academic Press, New York 1971
b: E.N. Marvell, *Thermal Electrocyclic Reactions*, S. 83 ff., Academic Press, New York 1980
- 11) M.S. Baird, W. Nethercott, *Tetrahedron Lett.* **24** (1983) 605 und dort zitierte Lit.
- 12) M.S. Baird, S.R. Buxton, P.D. Slowey, L. Skattebøl, N.O. Nilsen, *Tetrahedron Lett.* **25** (1984) 2887
- 13) G. Szeimies, A. Düker, *Tetrahedron Lett.* **26** (1985) 3555
- 14) K. Semmler, G. Szeimies, J. Belzner, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 6410
- 15) K.B. Wiberg, F.H. Walker, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 5239
- 16) G. Szeimies, J. Morf, *Tetrahedron Lett.* **27** (1986) 5363
- 17) a: L. Skattebøl, G.A. Abshkuroun, T. Greibrok, *Tetrahedron Lett.* 1973, 1367
b: L. Skattebøl, *J. Org. Chem.* **29** (1964) 2951
- 18) a: U.H. Brinker, J. Streu, *Angew. Chem.* **92** (1980) 641
b: J. Streu, *Vertiefungsarbeit*, Bochum 1979
c: G. Wilk, *Staatsexamensarbeit*, Bochum 1981
d: U.H. Brinker, K. Gomann, G. Wilk, *Angew. Chem.* **95** (1983) 892; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 1228
e: E. V. Dehmlow, G.C. Ezimora, *Tetrahedron Lett.* 1971, 563
f: E.V. Dehmlow, G.C. Ezimora, *ibid.* 1971, 1599
g: L. Brandsma, E. Mugge, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **92** (1973) 628
- 19) a: F. Sondheimer, C.M. Bowes, D.F. Montecalvo, *Tetrahedron Lett.* 1973, 3181
b: T.W. Bell, C.M. Bowes, F. Sondheimer, *ibid.* 1980, 3299
- 20) P. Weyerstahl, J. Höhn, *Chem. Ber.* **116** (1983) 808

- 21) a: *J. Zirner, S. Winstein*, Proc. Chem. Soc., London 1964, 235
b: *W.R. Roth, B. Peltzer*, Angew. Chem. **76** (1964) 378
- 22) a: *K. Rösch, G. Kaupp*, Angew. Chem. **88** (1976) 185
b: *H.W. Whitlock, Jr., P.F. Schatz*, J. Am. Chem. Soc. **93** (1971) 3837
c: *K. Menke, H. Hopf*, Angew. Chem. **88** (1976) 152
- 23) a: *D. Stusche, M. Breuninger, H. Prinzbach*, Helv. Chim. Acta **55** (1972) 2359
b: *H.-J. Altenbach, E. Vogel*, Angew. Chem. **84** (1972) 985
c: *E. Vogel, E. Schmidbauer, H.-J. Altenbach*, Angew. Chem. **86** (1974) 818
d: Übersicht: Nachr. Chem. Techn. 420 (1972) 188
e: *H.-J. Altenbach, J. Lex, B. Linkenheil, B. Voss, E. Vogel*, Angew. Chem. **96** (1984) 991
- 24) a: *P. Valtazanos, S.T. Elbert, K. Ruedenberg*, J. Am. Chem. Soc. **108** (1986) 3147
b: *P. Valtazanos, K. Ruedenberg*, Theor. Chim. Acta **69** (1986) 302
- 25) *G.A. Russell, D.W. Lanson*, J. Am. Chem. Soc. **91** (1969) 3967
- 26) a: *H.R. Ward, R.G. Lawler, H.Y. Loken*, J. Am. Chem. Soc. **90** (1968) 7359
b: *H.R. Ward, R.G. Lawler, R.A. Cooper*, J. Am. Chem. Soc. **91** (1969) 747
c: *A.R. Lepley, R.L. Landor*, J. Am. Chem. Soc. **91** (1969) 748
d: *J.F. Garst, R.H. Cox*, J. Am. Chem. Soc. **92** (1970) 6389
- 27) *F. Effenger, W. Kurtz*, Chem. Ber. **106** (1973) 511
- 28) *Y.M. Slobodin, I.Z. Egenburg, A.S. Khachaturov*, J. Org. Chem. USSR **10** (1974) 18
- 29) *G. Köbrich*, Bull. Soc. Chim. Fr. 1969, 2712
- 30) *E.V. Dehmlow*, Phase Transfer Catalysis, S. 203 ff., Verlag Chemie, Weinheim 1980
- 31) a: *B. Martel, J.M. Hiriart*, Synthesis 1972, 201
b: *B. Martel, J.M. Hiriart*, Angew. Chem. **84** (1972) 308
- 32) *U. Werner*, Diplomarbeit, Bochum 1985
- 33) *U.H. Brinker, H. Wüster, G. Maas*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1985, 1812
- 34) a: *I. Fleischhauer, U.H. Brinker*, Tetrahedron. Lett. **24** (1983) 3205
b: *I. Fleischhauer*, Dissertation, Bochum 1983
- 35) *I. Fleischhauer, U.H. Brinker*, unveröffentliche Ergebnisse, Bochum 1979
- 36) *W.v.E. Doering, A.K. Hoffmann*, J. Am. Chem. Soc. **76** (1954) 6162
- 37) a: *L. Skattebøl*, Chem. Ind. (London), 1962, 2146
b: *H.-J. Rother*, Dissertation, Köln 1973
- 38) *L. Skattebøl*, J. Org. Chem. **31** (1966) 2789
- 39) *W.v.E. Doering, W.R. Roth*, Tetrahedron **19** (1963) 715
- 40) a: *M.S. Baird, A.C. Kaura*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1976, 356
b: *J. Arct, L. Skattebøl*, Acta Chem. Scand., Ser. B., **36** (1982) 593 41)
- 41) *I.L. Wardell* in Comprehensive Organometallic Chemistry (G. Wilkinson, F.G.A. Store, E.W. Abel, Ed.), Vol. 7, S. 43 ff., Pergamon Press, Oxford 1982
- 42) Lit 41) vol. 1, S. 52
- 43) *W. Kirmse, B.v. Wedel*, Liebigs Ann. Chem. **676** (1964) 1
- 44) *W.H. Mills, I.G. Nixon*, J. Chem. Soc. **86** (1930) 525
- 45) a: *C. Hoogzand, W. Hubel*, Angew. Chem. **73** (1961) 680
b: *E.M. Arnett, M.E. Strem*, Chem. Ind. (London) 1961, 2008
c: *A.W. Burgstahler, M.O. Abdel-Rahman*, J. Am. Chem. Soc. **85** (1963) 173
- 46) *U. Kuerke, C. Hoogzand, W. Hubel*, Chem. Ber. **94** (1961) 2817
- 47) a: *C. Hoogzand, W. Hubel*, Tetrahedron Lett. 1961, 637
b: *E.M. Arnett, M.E. Strem, R.A. Friedel*, Tetrahedron Lett. 1961, 658
- 48) *E.M. Arnett, J.C. Sanda, J.M. Bollinger, M. Barber*, J. Am. Chem. Soc. **89** (1967) 5389

- 49) A. van Bruijnsvoort, C. Eilermann, H. van der Meer, C.H. Stam, *Tetrahedron Lett.* 1968, 2527
- 50) L.W. Jenneskens, J.C. Klammer, H.J.R. de Boer, W.H. de Wolf, F. Bickelhaupt, C.H. Stam, *Angew. Chem.* **96** (1984) 236
- 51) W.C. Lothrop, *J. Am. Chem. Soc.* **63** (1941) 1187
- 52) M.P. Cava, D.R. Napier, *J. Am. Chem. Soc.* **78** (1956) 500
- 53) R. Anet, F.A.L. Anet, *J. Am. Chem. Soc.* **86** (1964) 525
- 54) E. Vogel, W. Grimme, S. Korte, *Tetrahedron Lett.* 1965, 3625
- 55) D. Davalian, P.J. Garratt, W. Koller, M.M. Mansuri, *J. Org. Chem.* **45** (1980) 4183
- 56) a: R.P. Thummel, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 628
b: R.P. Thummel, W. Nutakul, *J. Org. Chem.* **42** (1977) 300
- 57) M.P. Cava, A.A. Deana, K. Muth, *J. Am. Chem. Soc.* **82** (1960) 2524
- 58) W. Nutakul, R.P. Thummel, A.D. Taggart, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 700
- 59) W.E. Billups, W.Y. Chow, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 4099
- 60) S. Tanimoto, R. Schäfer, J. Ippen, E. Vogel, *Angew. Chem.* **88** (1976) 643
- 61) M.P. Cava, R.L. Shirley, *J. Am. Chem. Soc.* **82** (1960) 654
- 62) J. Ippen, E. Vogel, *Angew. Chem.* **86** (1974) 780
- 63) B. Halton, B.R. Dent, S. Böhm, D.L. Officer, H. Schmickler, F. Schophoff, E. Vogel, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 7175
- 64) W.E. Billups, L.-J. Lin, B.E. Arney, Jr., W.A. Rodin, E.W. Casserly, *Tetrahedron Lett.* **25** (1984) 3935
- 65) W.E. Billups, E.W. Casserly, B.E. Arney, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 440
- 66) a: Lit. 54
b: S. Korte, Dissertation, Köln 1968
c: Lit. 60
- 67) W.E. Billups, W.Y. Chow, A.J. Blakeney, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1971, 1461
- 68) P. Radlick, H.T. Crawford, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1974, 127
- 69) Y. Apeloig, D. Arad, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 3241
- 70) M.G. Banwell, B. Halton, *Austr. J. Chem.* **32** (1979) 849, 2689
- 71) E. Vogel, W. Püttmann, W. Duchatsch, T. Schieb, H. Schmickler, J. Lex, *Angew. Chem.* **98** (1986) 727
- 72) W.M. Jones, U.H. Brinker in *Pericyclic Reactions* (A.P. Marchand, R.E. Lehr, Ed.), Vol. 1, S. 131, Academic Press, New York 1977
- 73) W.E. Billups, *Acc. Chem. Res.* **11** (1978) 245
- 74) a: T.T. Coburn, W.M. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 5218
b: W.E. Billups, L.P. Lin, W.Y. Chow, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 4026
- 75) J.C. Martin, J.M. Muchowski, *J. Org. Chem.* **49** (1984) 1040
- 76) J.G. Smith, S.S. Welankiwar, B.S. Shantz, E.H. Lai, N.G. Chu, *J. Org. Chem.* **45** (1980) 1817
- 77) Lit. 66b S. 78
- 78) W.E. Billups, W.Y. Chow, K.H. Leavell, E.S. Lewis, J.L. Margrave, R.L. Sass, J.J. Shieh, P.G. Werness, J.L. Wood, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 7878
- 79) J.D. Cox, G. Pilcher, *Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds*, Academic Press, London, New York 1970
- 80) S.W. Benson, *Thermodynamical Kinetics*, Wiley, New York 1976
- 81) W.R. Roth, B.P. Scholz, *Chem. Ber.* **114** (1981) 3741
- 82) B. Stervermann, Diplomarbeit, Bochum 1984
- 83) R. Neidlein, D. Christen, V. Poignee, R. Boese, D. Bläser, A. Gieren, C. Ruiz-Perez, T. Hübner, *Angew. Chem. im Druck*

- 84) *R. Boese, D. Bläser*, *Angew. Chem. im Druck*
- 85) *W.R. Roth*, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **31** (1983) 964
- 86) *M. Biermann*, Dissertation, Bochum 1977
- 87) *K.B. Wiberg*, *Angew. Chem.* **98** (1986) 312
- 88) *B. Halton*, *Ind. Eng. Chem.* **19** (1980) 349
- 89) *G. Maas*, Fachbereich Chemie, Universität Kaiserslautern, D-6750 Kaiserslautern
- 90) *L.H. Dao, A.C. Hopkinson, E. Lee-Ruff, J. Rigaudy*, *J. Can. Chem. Soc.* **101** (1979) 3277
- 91) a: *R. Rieth, A. Wächter, M. Hanack*, *Synthesis* **12** (1984) 1010
 b: *R.W. Thies, P.-K. Hong, R. Buswell, J.L. Boop*, *J. Org. Chem.* **40** (1975) 585
 c: *H. Muth, M. Sauerbier* in *Methoden in der organischen Chemie* (Houben-Weyl, H. Kropf, Ed.), 4. Aufl., Bd. IV/1c, S. 642, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1980
 d: *L.F. Fieser, M. Fieser*, *Reagents for Organic Synthesis*, Bd. 1, S. 54, 1035, Wiley, New York 1967
- 92) a: *H.D. Roth*, Dissertation, Köln 1965
 b: *E. Vogel, W. Klug, A. Breuer* in *Org. Synth.* (R.E. Ireland, Ed.), Vol. 54, S. 11, Wiley, New York 1974
- 93) *N. Müller, W. Hoffmann*, *Synthesis* 1975, 781
- 94) *L.F. Fieser, M. Fieser*, *Reagents for Organic Synthesis*, Bd. 1, S. 584, Wiley, New York 1967
- 95) *L.F. Fieser, M. Fieser*, *Reagents for Organic Synthesis*, Bd. 1, S. 1180, Wiley, New York 1967
- 96) *H. Upadek*, Dissertation, Bochum 1977
- 97) *E. Müller, H. Fricke, H. Kessler*, *Tetrahedron Lett.* 1964, 1525
- 98) *U. Wannagat, H. Niederprüm*, *Chem. Ber.* **94** (1961) 1540
- 99) *R.S. Shank, H. Shechter*, *J. Org. Chem.* **24** (1959) 1825
- 100) *S. Braun, W. Lüttke*, *Chem. Ber.* **109** (1976) 320
- 101) *T. Schrievers*, Dissertation in Vorbereitung, Bochum
- 102) *R. P. Thummel*, *Isr. J. Chem.* **22** (1982) 11
- 103) *H. Kollmar*, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 4832

Folgenden Damen und Herren danke ich für ihre Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit

Frau I. Dröge, Frau Hermsdorf, Herrn Gartmann, Herrn R. Döring und Herrn Hartmann für die Aufnahme von NMR-Spektren

Herrn Dr. D. Müller und seinen Mitarbeitern und Mitarbeiterinnen für die Aufnahme der Massenspektren

Herrn Dr. R. Siegfried für seine Hilfe bei HPLC-Trennungen

Herrn Raskopf für seine Hilfe bei gaschromatographischen Problemen

Frau H. Markus und Frau G. Diehr für die Hilfe bei der Reinigung der Glasgeräte

Mein besonderer Dank gilt

Herrn K. Gomann	für seine wertvolle Hilfe bei präparativen Arbeiten
-----------------	---

Herrn Dr. F. Scheidt	für sein Engagement bei der Lösung von gaschromatographischen Problemstellungen, die ohne ihn nicht gelöst worden wären
----------------------	---

Herrn Dr. W. Dietrich und Herrn Dipl. Chem. H. Kühne	für die Durchführung der Tieftemperatur-NMR-Versuche und Aufnahme der NMR-Spektren von 157, 158 und 159
---	--

MPI Mülheim	für das Überlassen kleiner Substanz-Mengen von 1,2-Divinylcyclobutan und Benzocyclopropen
-------------	---

Herrn Prof. Dr. G. Maas	für die Kristallstrukturanalysen von 25a, 157 und 159
-------------------------	--

Herrn Prof. DrDr. D. Hasselmann	für hilfreiche Diskussionen
---------------------------------	-----------------------------

Herrn Dr. U. Westeppe	für die Durchsicht des vorliegenden Manuskripts
-----------------------	---

Herrn Dr. R. Boese	für die Verwendung der uns zur Verfügung gestellten Röntgenstrukturdaten und X-X-Deformations-elektronendichtekarten von 138, 142 und 164
--------------------	--

Ferner möchte ich allen jetzigen und ehemaligen Mitarbeitern der Arbeitsgruppe und des Lehrstuhls, die mich unterstützten und zu einer angenehmen Arbeitsatmosphäre beitrugen, danksagen.

L e b e n s l a u f

Name	Hartmut Wüster
Geburtsdatum/-ort	01.07.1955 - Wuppertal-Elberfeld
Familienstand	ledig
Ausbildung	
Schulbildung	
4/62 - 4/66	Grundschule Halbach Remscheid-Lüttringhausen
5/66 - 6/75	Röntgen-Gymnasium Remscheid-Lennep
Studium	
10/76 - 12/83	Studium der Chemie an der Ruhr- Universität Bochum
Promotion	
3/84 - 12/87	Anfertigung der vorliegenden Dissertation seit 5/84 wiss. Mitarbeiter am Le- stuhl für Org. Chemie II der Ruhr- Universität Bochum



Dipl. Chem.

Dr. rer. nat. Dieter Winkler

*Wissenschaftliche Redaktion
und Verlag*

Postfach 10 26 65, 4630 Bochum 1

Tel. (0234) 175 08